

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Keemia instituut

Ester Tee

**AKTIVEERIMISE MÕJU RÄNIKARBIIDIST SÜNTEESITUD
SÜSINIKU FÜÜSIKALISTELE KARAKTERISTIKUTELE**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: MSc Indrek Tallo

PhD Thomas Thomberg

Tartu 2013

SISUKORD

1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade	5
2.1. Suure eripinnaga süsinik ja selle kasutusvõimalused	5
2.1.1. Superkondensaatorid	5
2.2. Karbiidset päritolu süsinik	6
2.2.1. CDC sünteesimine	7
2.2.1.1. Halogeenimine ja sünteesijärgne töötlus	7
2.2.1.2. Hüdrotermiline meetod	8
2.2.1.3. Termiline lagundamine	8
2.3. Süsinikmaterjali aktiveerimine	9
2.3.1. Füüsikaline aktiveerimine	9
2.3.2. Keemiline aktiveerimine	10
2.4. Adsorptsiooniteooriad	11
2.4.1. Süsiniku pindala ja poorsus	11
2.4.2. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid	11
2.4.3. Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria ja eripinna leidmine	12
2.4.4. Summaarne pooriruumala ning keskmise pooriraadiuse leidmine	13
2.4.5. Poorijaotus ja mesopoorid materjalides	14
2.4.6. Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) teooria	14
2.5. Struktuuranalüüsi meetodid	15
2.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs	15
2.5.2. Raman spektroskoopia	16
2.5.3. Läbivalgustav elektronmikroskoopia	17
3. Eksperimentaalne osa	19
3.1. Süsinikmaterjalide süntees ja järelaktiveerimine	19
3.2. Süsinikmaterjalide uurimismeetodid	21
4. Katsete tulemused	22
4.1. Temperatuuri mõju	22
4.2. Adsorptsioonanalüüs	22
4.3. Struktuuranalüüs	23
4.3.1. Röntgendifraktsioonanalüüs	23
4.3.2. Raman spektroskoopia analüüs	24

4.3.3. Lābivalgustava elektronmikroskoopia analüüs.....	24
6. Kokkuvõte	26
7. Summary	27
7. Kasutatud kirjandus.....	29
8. Lisad	33

1. Sissejuhatus

Tehnoloogia kiire areng on viinud olukorrani, kus järjest rohkem on vaja unikaalseid spetsiifiliste omadustega materjale. Neist üks levinumaid on poorne süsinik, kuna ta leiab rakendust väga paljudes valdkondades. Eriti aktuaalne on selle kasutamine energiasalvestusseadmetes, millele tänapäeva kiirelt arenevas maailmas esitatakse järjest kõrgemaid nõudmisi ning nende nõuete täitmisel on süsinikmaterjalide uurimisel ja arendamisel oluline roll.

Poorsete süsinikmaterjalide valmistamisel on lähteainete valik küllaltki lai. Kasutada saab nii looduslikke orgaanilisi lähteaineid, sünteetilisi polümeere kui ka karbiide. Sõltuvalt lähtematerjalist on kasutusel mitmed erinevad süsiniku sünteesi meetodid, milledest üks on karbiidide kloreerimine.

Ränikarbiid paistab karbiidide seast silma oma odava hinna poolest, mistõttu on selle kasutamine majanduslikust aspektist igati perspektiivne. Sellest sünteesitud süsinik jääb aga oma omadustelt (poorsus, poorijaotus ja eripind) teistest karbiididest sünteesitud süsinikele alla. Lihtsasti teostatava ning küllaltki odava järelaktiveerimisega on siiski võimalik saavutada väga heade karakteristikutega materjal, mille eripind võib küündida üle $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Käesoleva töö eesmärgiks oli optimeerida ränikarbiidist sünteesitud süsiniku süsinikdioksiidiga järelaktiveerimise parameetreid ning uurida nende mõju saadud süsinikmaterjalide füüsikalistele omadustele. Materjalide karakteriseerimiseks kasutati madalatemperatuurse lämmastiku sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ning läbivalgustava elektronmikroskoopia meetodeid. Valmistatud süsinikmaterjale on plaanis kasutada peamiselt superkondensaatori elektroodimaterjalidena, aga ka gaaside salvestamisel.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Suure eripinnaga süsinik ja selle kasutusvõimalused

Suure eripinnaga süsinikeks nimetatakse materjale, millel võib tänu oma poorsusele olla ülisuur eripind, mis võib küündida üle $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Kommertsiaalse süsiniku tootmisel lähtutakse odavamatest ja looduslikest lähteainetest: erinevatest koortest ja kestadest, puidust, söest, turbast ja suhkrust [1-6]. Lisaks looduslikele lähteainetele kasutatakse ka sünteetilisi polümeere [2, 7]. Lähteaine valiku juures on oluline selle kättesaadavus, hind ning võimalikult väike anorgaaniliste lisandite sisaldus [8].

Enamus poorsest süsinikust toodetakse pürolüüsi teel orgaanilistest materjalidest [9-10]. Sellisel juhul toimub lähtematerjali karboniseerimine kõrgel temperatuuril inertgaasi atmosfääris, mille käigus orgaaniline ühend laguneb ning järgi jääb mittelenduv süsinik [1]. Tavaliselt on enne pürolüüsi vajalik lähtematerjali eeltöötlus. Materjal tuleb peenestada ja sõeluda, et saada vajaliku suurusega osakesed. Mõnikord on vajalik lähtematerjali vee või happega töötlemine, et eemaldada lisandeid ja vähendada mineraalsete ainete sisaldust [8]. Suletud pooride tekkimise korral kasutatakse nende avamiseks ning eripinna suurendamiseks vajadusel järelaktiveerimist [9-10].

Lisaks orgaanilistele lähteainetele on poorset süsinikku võimalik toota karbiididest. Sellist süsinikku nimetatakse karbiidset päritolu süsinikuks (*carbide derived carbon* – CDC). CDC peamised eelised orgaanilistest materjalidest sünteesitud süsinike ees on suurem puhtus ja kitsam poorijaotus [9, 11-13].

Poorsetel süsinikel on tänu nende muudetavale mikrostruktuurile, kõrgele elektri- ja soojujuhtivusele ning erinevatele vormidele (pulbrid, fiibrid, vahud, jne) [14] mitmeid potentsiaalseid rakendusi: katalüsaatorikandja, filtermaterjal vee- ja õhufiltrites, sorbent kromatograafias, elektroodimaterjal Li-ioon akudes ja superkondensaatorites, gaaside eraldamine, vesiniku ja metaani salvestamine, molekulaarsõelad, jne. Sõltuvalt rakendusest on vaja peamiselt kas mikro-, meso- või makropoorset süsinikku [1, 8-10, 12-13, 15-20].

2.1.1. Superkondensaatorid

Superkondensaatoreid ehk elektrilise kaksikkihi kondensaatoreid (EKKK) uuritakse laialdaselt, kuna tänapäeva kiirelt arenevas maailmas on nõudlus uut liiki

elektrienergiasalvestite järele, millel oleks pikk eluiga (10^6 tsükli), kiire täis- ning tühjakslaadimise aeg ja suur erivõimsus (rohkem kui 10 kW kg^{-1}) [14, 16, 21-25]. EKKK on seade, mis koosneb elektrolüüti sukeldatud polariseeritavatest elektroodidest ja elektroode eraldavast poorsest membraanist, kust ioonid saavad läbi difundeeruda [8, 16, 24]. Energia salvestamine EKKK-s põhineb laengu kogunemisel elektrilisse kaksikkihti ilma, et toimuks laenguülekanega ehk faradi reaktsioone. Kuna elektroodi mahtuvus sõltub elektrood/elektrolüüt piirpinna omadustest [14, 24], siis mõjutavad poorse süsiniku eripind, mikrostruktuur, funktsionaalrühmad, pooride suurus, jne EKKK elektrilisi omadusi [11, 21, 23, 26]. Oma elektrilistelt omadustelt asuvad EKKK-d akude ja tavaliste dielektriliste kondensaatorite vahel. EKKK-del on palju suurem energiatihedus kui tavalistel kondensaatoritel tänu elektroodimaterjali (poorse süsiniku) suurele eripinnale [8, 11, 24]. Selline elektrienergia salvestussüsteem on väga kasulik näiteks hübriidautodes, digitaalsetes telekommunikatsiooni süsteemides, UPS-ides arvutite jaoks, impulss-laserite tehnoloogias, jne.

Poorset süsinikku kasutatakse superkondensaatorite elektroodimaterjalina tema suure eripinna, keemilise stabiilsuse ja odava hinna tõttu [5, 8, 11, 21, 23-24, 26]. Orgaanilist päritolu aktiveeritud süsiniku puuduseks on lai poorijaotus, kuna liiga suured poorid ei ole efektiivsed energia salvestamiseks. Ideaalne elektroodimaterjal peab sisaldama nii mikropoore, mis on olulised ionide adsorptsioonil, kui ka mesopoore, mis on vajalikud ionide kiireks transpordiks materjali sees [14, 16, 22].

2.2. Karbiidset päritolu süsinik

Karbiidset päritolu süsinikuks nimetatakse erinevate meetoditega karbiididest saadud süsinikku. CDC seas esineb nii ebakorrapärase kui ka väga korrapärase struktuuriga süsinikmaterjale. Süsiniku struktuur sõltub sünteesi meetodist ning lähtekarbiidist, kusjuures üldjuhul säilib lähteaine osakese algupärane kuju ja suurus. Struktuuri mõjutab oluliselt ka sünteesitemperatuur ja kõrgematel temperatuuridel tekib pigem grafiitsem ja suuremate pooridega süsinik. Seega on võimalik töötamise tingimusi varieerides saada erineva eripinna ja poorijaotusega materjale [16-18].

Käesolevas uurimustöös kasutatakse laialtlevinud „lähtekarbiid-CDC“ terminoloogiat, kuna see näitab selgelt, millist lähtekarbiidi on kasutatud. Kirjandusest võib leida ka teisi variante,

kusjuures ränikarbiidist (SiC) sünteesitud süsinikku on nimetatud SiC-CDC, SiC-DC, Si-CDC või SiCDC. Viimased kaks ei kajasta lähteainete erinevaid stöhhiomeetrilisi koefitsiente ning ei ole kasutatavad karbonitriididest ja teistest kompleksühenditest sünteesitud süsinike korral, mistõttu ei ole soovitatav neid kasutada [17].

2.2.1. CDC sünteesimine

2.2.1.1. Halogeenimine ja sünteesijärgne töötlus

Halogeenimine, eriti kloreerimine, on kujunenud üheks peamiseks meetodiks CDC valmistamisel [17]. Süsinik moodustub metalli aatomite selektiivsel eemaldamisel karbiidi kristallvõrest, mille tulemusena jääb järgi süsinikuskelett (lisa 1) [17, 27-29].

Ränikarbiidi (SiC) kloreerimist kasutati algselt ränitetrakloriidi (SiCl₄) tootmiseks ning süsinikku peeti soovimatuks kõrvalsaaduseks. Alles hiljem mõisteti, et poorne CDC omab suurt väärtust. Gaasilise kloori ja SiC reageerimisel moodustub SiCl₄ ja süsinik ning seda reaktsiooni kirjeldab võrrand:



CDC sünteesiks saab kasutada mitmesuguseid binaarseid ja ternaarseid karbiide: Al₄C₃, BaC₂, CaC₂, Cr₃C₂, Fe₃C, Mo₂C, MoC, Nb₂C, SiC, SrC₂, ZrC, Ta₂C, TaC, Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, TiC, Ti₃SiC₂, VC, W₂C, WC [16-18, 29].

Kloreerimisel säilib CDC moodustumisel lähtekarbiidi osakeste algne kuju ja suurus [16-18, 28-29]. Mõnel juhul esineb süsiniku struktuuri osalist kokkuvarisemist väga suure poorsuse ning lähtekarbiidi võreparameetrite eripära tõttu [17]. CDC struktuur, poorijaotus ja eripind sõltuvad lähtekarbiidist ja halogeenimise temperatuurist [13, 16-18, 28-29]. Temperatuuri tõustes muutub ebakorrapärane amorfne süsinik pikkamööda korrapärasemaks ning grafiitsemaks. CDC-st võib lisaks amorfsele süsinikule leida ka mitmesuguseid teisi nanostruktuure: sibulalaadseid struktuure, nanoteemante, nanotorusid, fullereeni sarnaseid struktuure, jne (lisa 2) [17-18, 28].

Teisi reaktsioonisaadusi, näiteks metallkloriide, mis võivad jääda pooridesse, saab eemaldada sünteesijärgse töötlusega, millest levinumaid on argooni ja vesinikuga töötlemine kõrgel temperatuuril. Vesinikuga võrreldes on argoonil väiksem potentsiaal kloori eemaldamiseks, kuna vesinik on võimeline klooriga keemiliselt reageerima, moodustades vesinikkloriidi

(HCl), mida saab kergelt pooridest eemaldada väiksema molekuli diameetri tõttu. Saadava süsiniku lõplikud omadused sõltuvad lisaks lähtekarbiidile ja sünteesitemperatuurile ka järeltöötlustest [17].

2.2.1.2. Hüdrotermiline meetod

Lisaks kloreerimisele saab karbiididest süsinikku toota hüdrotermilise lagundamise teel. See meetod põhineb karbiidide lagundamisel superkriitilistes vedelikes kõrge rõhu ja temperatuuri koosmõjul. Lisaks süsinikule tekivad protsessi käigus metallioksiidid (MO_x), metaan (CH_4), süsinikdioksiid (CO_2), süsinikoksiid (CO) ja vesinik (H_2) [16-18, 30]. Peamised sünteesi mõjutavad faktorid on temperatuur, rõhk ja vee-karbiidi stöhhiomeetria [16-18]. Hüdrotermilise meetodiga on võimalik saada nii amorfset, grafiitsemat kui ka varieeruva struktuuriga süsinikku [17].

2.2.1.3. Termiline lagundamine

SiC ja mitmed teised karbiidid lagunevad kõrgetel temperatuuridel. Sellise termilise lagundamisega vaakumis või inerts keskkonnas kaasneb süsiniku moodustumine ja karbiidi moodustava metalli aurustumine [16-18]. Lihtsustatult kulgeb protsess järgnevalt: SiC välimiselt kihilt aurustub räni ära ning järele jääb süsiniku mikropoorne kiht, räni difundeerub sisemistest kihtidest välispinnale ja aurustub. Räni aatomite liikumine sisekihtidest välispinnale soodustab mõningal määral ka süsiniku aatomite reorganiseerumist [16].

Struktuurne reorganiseerumine kulgeb lihtsamini kõrgematel temperatuuridel, kuna siis on süsiniku aatomite liikuvus suurem. Süsiniku sünteesimiseks termilise lagundamise meetodil loetakse minimaalseks temperatuuriks $800\text{ }^\circ\text{C}$, mille korral on vajalik ka alandatud rõhk. SiC anisotroopsuse tõttu on võimalik saada mitmesuguseid süsiniku nanostruktuure [17], näiteks nanotorusid, grafiiti, turbostraatset ning sibulalaadse struktuuriga süsinikku [16-18].

2.3. Süsinikmaterjali aktiveerimine

Sünteesi käigus võib poorse süsiniku sisse jääda suletud poore, mille avamiseks ning eripinna suurendamiseks kasutatakse aktiveerimist. Aktiveerimisprotsessid jagatakse tihti kirjanduses kaheks: füüsikaline ja keemiline aktiveerimine [1, 3]. Traditsiooniliselt nimetatakse füüsikaliseks aktiveerimiseks, vaatamata asjaolule, et selle käigus toimuvad keemilised reaktsioonid, meetodeid, mis põhinevad kõrgematel temperatuuridel süsinikmaterjalide töötlusel erinevate gaasidega. Keemilisel aktiveerimisel segatakse lähtematerjal kokku tahke või vedela keemilise reagentiga ning kuumutatakse [1, 31].

Aktiveeritud süsiniku tootmisel on kaks etappi: lähtematerjalist süsiniku sünteesimine ja saadud produkti aktiveerimine [32]. Saadava materjali omadused sõltuvad suuresti aktiveerimise protsessist. Isegi väikesed muutused reaktsioonitingimustes (temperatuur, aeg) võivad muuta oluliselt pooride struktuuri, pinna keemiat ja morfoloogiat [19, 31].

Aktiveeritud süsinike rakendusvõimalusi mõjutab oluliselt nende pinnakeemia. Sõltuvalt sünteesimeetodist esineb süsinikmaterjalide pinnal erinevaid funktsionaalrühmi, millest kõige levinumad on hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad. Molekulaarne hapnik võib dissotsieeruda aatomiteks, mis reageerivad keemiliselt süsiniku aatomitega, moodustades pinnaühendeid. Lisaks hapniku ühenditele võib leida veel lämmastiku ühendeid või vesinikku. Pinna funktsionaalrühmad mõjutavad oluliselt seda, kuidas erinevad adsorbendid süsinikuga interakteeruvad [8].

2.3.1. Füüsikaline aktiveerimine

Füüsikalise aktiveerimise käigus oksüdeeritakse süsinikmaterjali enamasti veeauru, hapniku või süsinikdioksiidiga [1, 8, 19]. Toimub selektiivne süsiniku aatomite eemaldamine: oksüdeeriv gaas reageerib süsiniku aatomitega, mille tulemusena moodustub CO_x ja suureneb poorsus [1, 27, 33].

Füüsikaline aktiveerimine on lihtne, odav, keskkonnasõbralik ning erinevalt keemilisest aktiveerimisest, kus süsinikku võib jääda metalli ioone, ei teki reaktsiooni käigus materjali lisandeid [3, 19, 21, 26]. Aktiveerimise kiirus kasvab temperatuuri tõstmisel. Kui aktiveerimine on liiga ulatuslik, siis süsiniku struktuur kollapseeub ja eripind hakkab jälle vähenema [3].

CO₂ on küllaltki mõõdukas oksüdeerija võrreldes O₂-ga ning võimaldab aktiveerimise jooksul paremat kontrolli mikropoorse struktuuri üle. O₂-ga aktiveerimine vajab tänu suuremale reaktiivsusele madalamat temperatuuri võrreldes CO₂ või veeauruga aktiveermise puhul ning protsessi on raskem kontrollida. Nii O₂ kui CO₂ puhul on mikropooride ruumala enamasti suurim lühikestel aktivatsiooni aegadel ja aja pikenedes see väheneb. Esialgu tekib mikropoore juurde, mis siis aja jooksul laienevad mesopoorideks. Mikropooride tekkeks on soodne madal aktiveerimise temperatuur ja pikk aeg. Kõrgematel temperatuuridel ja lühematel aegadel on tekkivate pooride ruumala suur ning mikropooride teke on ebasoodne. Poorsuse kasv võib toimuda kahes etapis: 1) uute mikropooride teke, 2) olemasolevate pooride laienemine suuremateks poorideks pikematel aegadel, suurendades summaarset pooride ruumala [19, 21, 27].

2.3.2. Keemiline aktiveerimine

Lisaks füüsikalisele aktiveerimisele kasutatakse tihti keemilist aktiveerimist. Lähtematerjal immutatakse või segatakse reagendiga ning seejärel kuumutatakse. Saadud produkt tuleb pesta, et eemaldada reagendi jääke. Termotöötuse temperatuuri valik sõltub kasutatavast reagendist [8].

Enim kasutatavad reagendid keemilisel aktiveerimisel on NaOH, KOH, HNO₃, H₂SO₄ ja H₃PO₄ [19]. Keemiline aktiveerimine KOH-ga on kasutusel alates 1970. aastatest ja kommertsiaalselt kasutatav alates 1980 [32].

Keemilisel aktiveerimisel on mitmed eelised võrreldes füüsikalise aktiveerimisega. Aktiveerimise läbiviimise seisukohalt on eelisteks madalam aktiveerimistemperatuur ja lühem reaktsiooniaeg ning tulemuste poolest kõrgem saagis ja suurem poorsuse teke. Olulisteks puudusteks on aga kallid ja korrodeerivad reagendid võrreldes veeauru või CO₂-ga ning lisaks on vajalik saadud produkti pesemine, mille käigus tekib reovesi [3, 6, 7, 34]. Keemilise aktiveerimisega saab suurema eripinna ja rohkem ühesuguseid poore, kuid see viib süsinikku metalli ioone, mida on raske ja kulukas pärast eemaldada [21, 26]. Eripinnale avaldab märkimisväärt mõju süsinikmaterjali-reagendi suhe, aktiveerimise temperatuur ning mõningal määral ka aktiveerimise aeg [6]. Aktiveerimistemperatuuri tõustes kasvab saadava materjali mesopooride pind, mikropooride ruumala ja summaarne pooride ruumala. Poorsus võib kasvada olemasolevate pooride laienemise ja uute pooride tekkimise tõttu [32].

2.4. Adsorptsiooniteooriad

2.4.1. Süsiniku pindala ja poorsus

Suure eripinnaga süsinikmaterjalid omavad keerukat pooride võrgustikku, mis koosneb erineva suurusega pooridest. IUPAC-i klassifikatsiooni järgi jaotatakse poorid järgnevalt:

- Mikropoorid (nanopoorid): diameeter alla 2 nm;
- Mesopoorid: diameeter 2 – 50 nm;
- Makropoorid: diameeter üle 50 nm [8, 35].

Mikropoorid võib omakorda jagada veel supermikropoorideks (0,7 – 2 nm) ning ultramikropoorideks (<0,7 nm). Poore võib jaotada ka nende oleku järgi kas avatud või suletud poorideks.

Süsinikmaterjali pooride struktuuri karakteriseerimiseks kasutatakse erinevate gaaside füüsikalist adsorptsiooni. Enim kasutatakse madalatemperatuurset ($T = 77\text{ K}$) vedela lämmastiku sorptsioonanalüüsi meetodit [8].

2.4.2. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid

Adsorptsiooni isotherm on sõltuvus adsorbeerunud gaasi koguse ja osarõhu vahel konstantsel temperatuuril. Adsorptsioonil tõstetakse järk-järgult osarõhku, desorptsiooni korral seda langetatakse. Adsorbeerumise käigus molekulid lihtsalt ei lähe pooridesse ja ei jää sinna, vaid liiguvad keskmiselt 10^{15} korda sekundis poori sisse-välja. Mõõtmispunkti saamiseks peab süsteem olema tasakaaluolekus, kus sisenevate ja väljuvate molekulide hulk on võrdne. Saadud isothermi kuju sõltub materjali poorsusest ning pooride kujust. IUPAC-i jaotuse järgi on vastavalt kujule kuus erinevat isothermi tüüpi (lisa 3):

- I tüüpi isotherm on iseloomulik mikropoorsele materjalile. Kujult on see p/p_0 telje suhtes väiksematel väärtustel kumer ning suurematel väärtustel läheneb piirväärtusele. Võib esineda ka hüsterees.
- II tüüpi isotherm on iseloomulik makropoorsele või mittepoorsele materjalile. $p/p_0 > 0,1$ piirkonnas isotherm käändub, kõrgetel suhtelistel rõhkudel $p/p_0 > 0,9$ adsorptsioonimäär kasvab järsult. Adsorptsiooni ja desorptsiooni harud langevad kokku ja hüsterees puudub. Käänupunkt (punkt B) näitab etappi, kus monokiht on täidetud ja algab polükihi adsorptsioon.

- III tüüpi isotherm on nõgus, mis on tingitud sellest, et adsorbaadi enda molekulidevahelised tõmbejõud on tugevamad kui adsorbaadi ja adsorbendi vahelised interaktsioonid. Adsorptsiooni ja desorptsiooni harud langevad kokku ja hüstereesi puudub. Vastav isotherm on harva esinev.
- IV tüüpi isotherm on iseloomulik mesopoorsele materjalile, kus toimub kapillaarne kondensatsioon, millele enamasti viitab hüstereesi esinemine.
- V tüüpi isotherm tekib madala adsorptsioonienergiaga mesopoorsete materjalide korral. Kondensatsiooni tõttu esineb samuti hüstereesi.
- VI tüüpi isotherm esineb harva. Vastav isotherm iseloomustab kiht-kihilist adsorptsiooni protsessi ning esineb väga homogeensel ja/või mittepoorsel pinnal [1, 35-36].

Kui isothermi adsorptsiooni ja desorptsiooni harud ei kattu, siis nende harude vahele jääb ala, mida nimetatakse hüstereesi silmuseks. Hüsteresi silmuse kuju annab informatsiooni pooride kuju kohta. IUPAC-i järgi on neli hüstereesi silmuse tüüpi (lisa 4):

- H1 tüüpi hüstereesi silmusel esinevad paralleelsed ja peaaegu vertikaalsed harud. Seda tüüpi hüstereesi iseloomustab silindrilise kujuga poore, mis on omavahel hästi seotud ning poorijaotus on väga ühtlane.
- H2 tüüpi hüstereesi silmus on kolmnurkse kujuga ning järsu desorptsiooniharuga. See on iseloomulik kitsa poorijaotusega materjalile, kus esinevad valdavalt pudeli kaela kujulised poorid.
- H3 tüüpi hüstereesi iseloomustab pilukujulisi poore.
- H4 tüüpi hüstereesi silmusel on paralleelsed ja peaaegu horisontaalsed harud. See tüüp iseloomustab kitsaid pilukujulisi poore [8, 35-36].

Erinevate materjalide võrdlemiseks on vajalik isothermide kvantitatiivne tõlgendus. Selleks kasutatakse mitmeid meetodeid, millest levinumaid on Brunauer-Emmett-Telleri (BET), Dubinin-Radushkevichi (D-R), Langmuiri ja mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (NLDFT) mudelid [8, 35].

2.4.3. Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria ja eripinna leidmine

BET teooria on üks kasutatavamaid meetodeid poorsete materjalide eripinna arvutamiseks, mis põhineb monokihi mahtuvuse määramisel (adsorbeerunud molekulide arv monokohis materjali pinnal). BET valem on järgnev:

$$\frac{1}{W(p/p_0-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \frac{p}{p_0}, \quad (2)$$

kus W on adsorbeerunud gaasi mass suhtelisel rõhul p/p_0 ja W_m monokihis oleva adsorbaadi mass. C on BET võrrandi konstant, mis on seotud esimese adsorbeerunud kihi adsorptsioonienergiaga [1, 8, 35-36].

BET võrrandi puhul on tehtud järgnevad eeldused: pind on sile, kõik adsorptsioonikohad omavad sama adsorptsioonienergiat, adsorbeerunud molekulide vahel ei esine lateraalseid interaktsioone, adsorptsioonienergia kõikide molekulide jaoks on võrdne veeldumise energiaga, välja arvatud esimese kihi omadel ning saab moodustuda lõpmatu arv kihte. Aktiveeritud süsinike puhul kõik need eeldused ei kehti. Näiteks on pinnad geomeetriliselt ja energieetiliselt ebahürtlased ning adsorbeerunud molekulide vahel esinevad lateraalsed interaktsioonid. Vaatamata nendele probleemidele on BET teooria kujunenud standardiks mikropoorsete materjalide eripinna leidmisel [8].

2.4.4. Summaarne pooriruumala ning keskmise pooriraadiuse leidmine

Summaarse pooriruumala leidmiseks peab suhteline rõhk olema võimalikult lähedal ühele, kuna sellisel juhul võib eeldada, et kõik poorid on vedela adsorbaadiga täidetud. Kui tahkes materjalis ei ole makropoore, siis on isotherm praktiliselt horisontaalne ja läheneb konstantsele väärtusele, kuid makropooride sisalduse korral suhtelise rõhu lähenedes ühele tekib isothermil suur tõus. Pooridesse adsorbeerunud vedela lämmastiku koguse saab leida järgmise valemiga:

$$V_{liq} = \frac{PV_{ads}V_m}{RT}, \quad (3)$$

kus P on rõhk, V_{ads} adsorbeerunud lämmastiku ruumala, V_m lämmastiku molaarruumala, R universaalne gaasikonstant ja T temperatuur.

Silindrikujuliste pooride korral saab pooride keskmist suurust hinnata summaarse pooride ruumala kaudu valemiga:

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S}, \quad (4)$$

kus r_p on keskmine poori raadius, V_{liq} on võrrandist (3) saadud vedela lämmastiku ruumala ning S on BET teooria põhjal leitud materjali eripind [35].

2.4.5. Poorijaotus ja mesopoorid materjalides

Poorijaotuseks nimetatakse pooride ruumala jaotust vastavalt pooride suurusele. Enamasti kasutatakse poorijaotuse leidmiseks desorptsiooni isotermi, kuna sellisel juhul on süsteem lähedal tõelisele termodünaamilisele tasakaaluolekule.

Lämmastik on üks enim kasutatavaid adsorbaate ning seetõttu kehtib järgnev lämmastikuga saadud isothermide kohta. Mesopooride raadiuse leidmiseks, mille eelduseks on silindrikujulised poorid, kasutatakse Kelvini võrrandit:

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}, \quad (5)$$

kus γ on lämmastiku pindpinevus tema keemistemperatuuril, V_m vedela lämmastiku molaarruumala, R universaalne gaasikonstant, T lämmastiku keemistemperatuur, p/p_0 lämmastiku suhteline rõhk. r_K on pooride raadius, milles kondensatsioon leiab aset suhtelisel rõhul p/p_0 . Lisaks kondensatsioonile toimub poorides aga ka adsorptsioon ning seetõttu r_K ei kirjelda pooride tegelikku raadiust. Desorptsiooniprotsessi ajal, kui toimub lämmastiku aurustumine, adsorbeerunud kiht ei muutu. Tegelikku pooride raadiust väljendab võrrand:

$$r_p = r_K + t, \quad (6)$$

kus t on adsorbeerunud kihi paksus. Viimase saab leida valemist:

$$t = 3,54 V_{ads}/V_m, \quad (7)$$

kus 3,54 on lämmastiku monokihi paksus (Å) ning V_{ads}/V_m on adsorbeerunud lämmastiku ruumala suhe monokihi lämmastiku ruumalasse samal suhtelisel rõhul mittepoorsel pinnal.

Adsorbeerunud kihi paksust saab leida ka de Boeri valemiga [8, 35-36]:

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

2.4.6. Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) teooria

Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) teooria sobib hästi mikro- ja mesopooride suuruste analüüsiks. See mudel kirjeldab objektiivselt lokaalset vedeliku struktuuri kumerate tahkete pindade läheduses. Adsorptsiooniisothermide kuju mudelpooride korral määravad vedelik-vedelik ning vedelik-tahkis molekulidevahelised vastastikmõjud. Molekulaarsete

jõudude ning adsorptsiooniisotermide kuju vahelist seost saab kirjeldada üldistatud adsorptsiooniisotermi (GAI) võrrandiga:

$$N\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N\left(\frac{p}{p_0}, W\right) f(W) dW, \quad (9)$$

kus $N(p/p_0)$ on punkt adsorptsiooniisotermis, W poori laius, $N(p/p_0, W)$ vastava laiusega W poorile vastav punkt ja $f(W)$ poorijaotuse funktsioon. Antud võrrand eeldab, et kogu isoterm koosneb mitmest individuaalsest „üksiku poori“ isotermist, mis on korrutatud nende suhtelise jaotusega $f(W)$ üle kogu pooride jaotuse. $N(p/p_0, W)$ isotermid saadakse DFT meetodist arvuti abil ning poori jaotust kasutatakse GAI võrrandi lahendamiseks [35-36].

2.5. Struktuuranalüüsi meetodid

2.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Üks enim kasutatavaid meetodeid kristalsete ainete struktuuride uurimiseks ja kvantitatiivseks analüüsiks on röntgendifraktsioonanalüüs (XRD).

Pulbriliste karbiidset päritolu süsinikmaterjalide difraktogrammidel esineb tavaliselt neli difraktsiooni maksimumi: 002 ($2\theta \sim 26^\circ$) ja 004 ($2\theta \sim 54^\circ$) vastavad paralleelselt orienteeritud grafiidi kihtidele ning 100 ($2\theta \sim 43^\circ$) ja 110 ($2\theta \sim 78^\circ$) iseloomustavad grafiidi kihi suurust.

Struktuuri karakteriseerimiseks määratakse kihtidevaheline kaugus d , kristalliidi kõrgus L_c ja kristalliidi diameeter L_a . Kristalliidi diameetri ja kõrguse saab leida Scherrer'i valemi abil:

$$L_{a,c} = K\lambda / \beta \cos\theta, \quad (10)$$

kus λ on röntgenkiirguse lainepikkus, β vastava piigi laius poolel kõrgusel radiaanides 2θ skaalas, θ piigi asukoht radiaanides ja K konstant, mis sõltub peegeldustasandist (L_c ja L_a jaoks vastavalt 0,91 ja 1,84). L_a arvutamiseks kasutatakse piigi 100 väärtust ja L_c jaoks 002 või 004 piigi väärtust.

CDC iseloomustamiseks XRD abil kasutatakse ka spektri tõusunurka α , mis näitab amorfse süsiniku osakaalu materjalis. Suhtelise grafiitsuse saab leida valemiga:

$$G = \frac{I_{002}}{I_{100} + I_{002}} 100\%, \quad (11)$$

kus I_{002} ja I_{100} on vastavate piikide integreeritud intensiivsused ja C_{emp} empiiriline konstant [37-39].

2.5.2. Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on standardne mittedestruktiivne analüüsimeetod, mis on üheks peamiseks vahendiks kristallilise ja amorfse süsiniku karakteriseerimiseks [37, 40-42].

Lähi-infrapuna ja nähtava valguse alas omavad süsinikmaterjalide Raman spektrid kahte piiki, mida nimetatakse D-(*disordered*) ja G-(*graphitic*) piigiks. Mõlema piigi kuju sõltub põhiliselt sp^2 -sidemete korrapärasest ja kaudselt sp^3 -sidemetest. Korrapäraselt orienteeritud pürolüütilises grafiidis esineb ainult G-piik, mis asub $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ juures [41, 43]. Spektri G-piik tuleneb tasapinnalistest süsinik-süsinik sp^2 valentsvõnkumistest, omab E_{2g} sümmeetriat ning kuna see võnkumine esineb kõikide sp^2 sidemete korral, siis ei ole 6-lülilise aromaatses tsükli olemasolu G-piigi tekkimiseks vajalik [37, 41-42, 44]. G-piigi kõrgus iseloomustab grafeeni kihtide korrapära. Piigi laienemine näitab sidemetevaheliste nurkade korrapärasuse kasvu [41]. D-piik asub $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ juures ning kuna ideaalses grafiidis seda piiki ei esine ja see tekib ainult korrapärasuse esinedes, siis saab tema intensiivsust kasutada amorfse materjali korrastatuse iseloomustamiseks. Spektri D-piik tuleneb 6-lüliliste aromaatses süsiniku tsüklite sp^2 võnkumistest ja omab A_{1g} sümmeetriat [37, 41-42, 44]. Lisaks võib $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ juures esineda D-piigi teist järku piik, mida nimetatakse 2D-piigiks. See piik iseloomustab grafeeni kihtide kahedimensionaalset korrapära [45].

D- ja G-piigi esinemine ja positsioon, nende intensiivsuste suhe (I_D/I_G) ja laius poolel kõrgusel (*full width at half maximum* - *FWHM*) annavad informatsiooni materjali struktuuri kohta. D- ja G-piigi intensiivsuste suhe (I_D/I_G) iseloomustab materjali grafiitsuse astet. Mida väiksem on see suhe, seda grafiitsem on süsinik ja seda suurem on kristalliidi läbimõõt. Kristalliidi keskmise läbimõõdu L_a saab leida Tuinstra ja Koenig (TK) võrrandi abil :

$$L_a = \frac{C(\lambda)}{I_D/I_G}, \quad (12)$$

kus I_D ja I_G on vastavalt D- ja G-piigi pindalad või intensiivsused. Parameeter C sõltub lainepikkusest ja seda kirjeldab järgmine võrrand:

$$C \approx C_0 + \lambda C_1, \quad (13)$$

kus $C_0 = -12,6$ nm ja $C_1 = 0,033$. Selle valemi puhul on eeldatud, et kristalliidid on suuremad kui 2 nm ja kõik C-C sidemed on sp^2 hübridisatsioonis. Amorfsemate materjalide korral kasutatakse Ferrari-Robertsoni (F-R) valemit, mis kehtib 2 nm-st väiksemate kristalliitide korral:

$$I_D/I_G = C'(\lambda)L_a^2, \quad (14)$$

kus $C'(\lambda=514 \text{ nm}) = 4,362$, mis on lainepikkusest sõltuv konstant.

Mida kõrgemal temperatuuril on süsinikmaterjal sünteesitud, seda kitsamaks muutuvad D- ja G-piigid, vähenevad laius poolel kõrgusel väärtused ja suurenevad I_D/I_G suhte väärtused, kuna korrastatus kasvab [41-43].

2.5.3. Läbivalgustav elektronmikroskoopia

Läbivalgustav ehk transmissioon elektronmikroskoopia (TEM) on üks võimsamaid vahendeid materjalide mikro- ja nanoskaalas visuaalseks uurimiseks, mis võimaldab saavutada aatomlahutust ning uurida õhukeste objektide struktuurseid omadusi ja keemilist koostist [46-50]. Kõrglahutusega TEM (*High-resolution transmission electron microscopy – HRTEM*) võimaldab näha üksikuid aatomeid ja defekte, mistõttu on see väärtuslik vahend kristalliliste materjalide omaduste uurimiseks nanotasandil [48-50].

Kaks peamist nõuet, mida TEM-i puhul tuleb järgida, on töökeskkond ja objekti paksus. TEM töötab vaakumis, kuna isegi hõrendatud gaasides on elektronide hajumine liiga suur ning objekt peab olema nii õhuke (enamasti 10 nm kuni 1 μm), et elektronid läbiksid selle ilma energiakadudeta [48-50].

TEM aparatuur koosneb kolmest osast: valgustussüsteem, proovihoidja ning pildi kujutamise süsteem. Valgustussüsteem koosneb elektronkahurist ning kahest või enamast kondensorläätselt, mis fokusseerivad elektronkiire proovile ligilähedaselt paralleelse kimbuna, millega saavutatakse objekti maksimaalne valgustatus. Proovihoidja võimaldab proovi statsionaarselt hoidmist, kuid vajadusel ka selle liigutamist ning selle mehaaniline stabiilsus mõjutab TEM-i lahutusvõimet. Pildi kujutamise süsteem koosneb vähemalt kolmest läätselt, mis koos annavad suurendatud pildi proovist fluorestsentskraanile [48]. TEM-i lahutusvõime sõltub peamiselt läätsede aberratsioonidest [48-50]. TEM võimaldab saada pilte suurendusega 10^3 kuni 10^6 [48].

Elektronide kiirendamise pinge on tavaliselt suurusjärgus 100 – 300 kV, mõningatel juhtudel võib aga olla kuni 3 MV [48-50]. Kiirendatud elektronide sisenemisel proovi toimub elektronide hajumine. Siseneva kiirendatud elektroni ja aatomi tuuma vahelise vastasmõju korral toimub elastne hajumine, mille korral elektron muudab oma suunda, aga energiat ei kaota. Kiirendatud elektroni ja aatomi elektronide vahelise vastasmõju korral toimub mitteelastne hajumine ning elektron kaotab märkimisväärselt oma energiat. Elastselt hajunud elektrone kasutatakse TEM-i piltide saamiseks ja elektrondifraktsioonis, mitteelastselt hajunud elektrone kasutatakse elektronide energiakadude spektroskoopias (*Electron Energy-Loss Spectroscopy – EELS*). Kvantitatiivseks analüüsiks kasutatakse energiahajumise röntgenspektroskoopiat (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDS/EDX*) [48].

Poorse süsinikmaterjali TEM-i piltidel paistavad tühimikud heledad, kuna elektronkiir läheb neist läbi ning aatomid tumedad, kuna seal toimub elektronide hajumine [8].

3. Eksperimentaalne osa

Käesolevas töös sünteesiti ränikarbiidist süsinikku (SiC-CDC) kahel erineval temperatuuril (1000 °C ja 1100 °C), mida järelaktiveeriti CO₂-ga kahel erineval temperatuuril (900 °C ja 950 °C) varieerides aktiveerimise aegsid vahemikus 1-16 tundi ning uuriti aktiveerimise mõju saadud materjalide poorsusele ja struktuurile. Sünteesitud süsinikmaterjalide eripinna ja pooride omaduste iseloomustamiseks kasutati madalatemperatuurse lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni mõõtmisi. Struktuuranalüüsi teostamiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ning läbivalgustava elektronmikroskoopia meetodeid.

3.1. Süsinikmaterjalide süntees ja järelaktiveerimine

Süsiniku sünteesil ja järelaktiveerimisel kasutati järgnevaid kemikaale:

- α-ränikarbiid (Alfa Aesar, 98,5%, 320 grit, peamised lisandid Si, SiO₂, C)
- Kloor Cl₂ (AGA gaas, 99,99%)
- Argoon Ar (AGA gaas, 99,999%)
- Vesinik H₂ (Elektrolüüser, 99,9999%)
- Süsinikdioksiid CO₂ (AGA gaas, 99,99%)
- Kaaliumhüdroksiidi (KOH) küllastatud lahus

Ränikarbiidist süsiniku sünteesimist kirjeldab järgmine reaktsioonivõrrand:

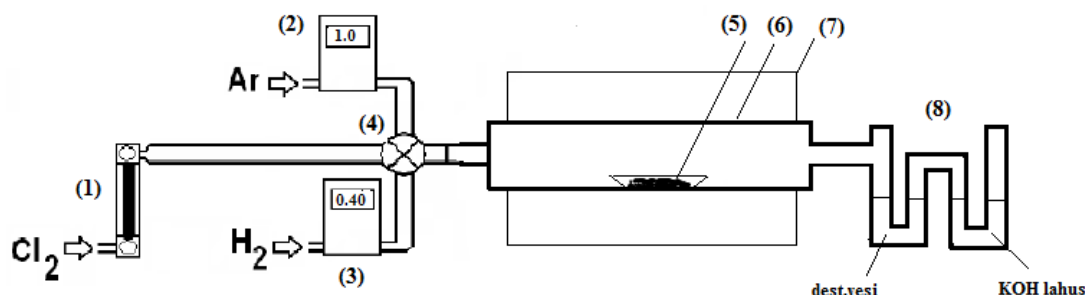


Ränikarbiid asetati kvartslaevukeses horisontaalsesse toruahju ning õhu eemaldamiseks voolutati süsteemi argooniga (1000 ml min⁻¹). Seejärel kuumutati süsteem argooni voolus sünteesitemperatuurini, misjärel alustati gaasilise kloori juhtimist süsteemi (100 ml min⁻¹). Sünteesil tekkiv ränitetrakloriid ja kloorijäägid juhiti neutralisaatorisse, mille esimeses osas oli destilleeritud vesi ja teises KOH lahus. Peale kloreerimist jahutati süsteem argooni voolus toatemperatuurini. Kloreerimise aeg sõltus sünteesitemperatuurist, kuna kõrgematel temperatuuridel kulgeb reaktsioon kiiremini. Reaktsiooni lõpuni kulgemist hinnati reaktsiooniastme w põhjal, mis arvutati valemi (16) järgi:

$$w = \frac{m_{\text{MC}} - m}{m_{\text{MC}} - m_{\text{C}}}, \quad (16)$$

kus m_{MC} on lähtekarbiidi mass, m_C saadava süsiniku teoreetiline mass ning m saadud süsiniku tegelik mass. Peale kloreerimist järeltöödeldi saadud SiC-CDC vesinikuga 900 °C juures 2 tundi, et eemaldada $SiCl_4$ ja kloori jäägid materjalist.

Süsiniku sünteesi põhimõtteline skeem:



1 – kloori voolukiiruse mõõtja, 2 – argooni voolukiiruse kontrolleri, 3 – vesiniku voolukiiruse kontrolleri, 4 – neljakäiguline kraan, 5 – proov kvartsist laevukeses, 6 – kvartsist toru, 7 – toruahhi, 8 – neutralisaator.

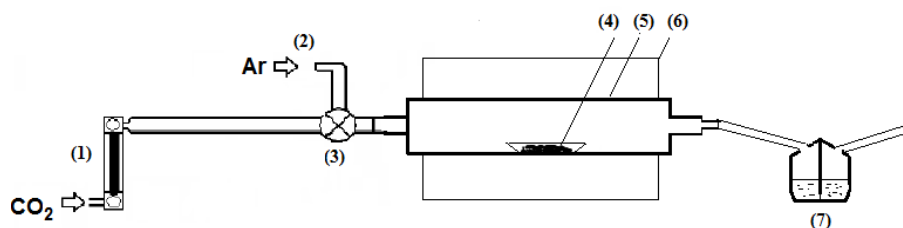
CO_2 -ga järelaktiveerimise protsess viidi läbi analoogiliselt kloreerimisele. Saadud SiC-CDC asetati kvartslaevukeses horisontaalsesse toruahju. Süsteemi voolutati õhu eemaldamiseks argooniga ning seejärel kuumutati argooni voolus aktiveerimistemperatuurini. Vastava temperatuuri saavutamisel alustati CO_2 juhtimist süsteemi kiirusega 50 ml min⁻¹. Peale aktiveerimisprotsessi lõppu lasti süsteemil argooni voolus jahtuda toatemperatuurini. Kõik süsteemist väljuvad gaasid juhiti läbi vesiluku.

Aktiveerimise käigus toimuvat massikadu hinnati valemi (17) järgi:

$$x = \frac{m_c - m_{akt}}{m_c} * 100\% , \quad (17)$$

kus m_c on süsiniku algne mass ning m_{akt} süsiniku mass peale aktiveerimist.

Aktiveerimise süsteemi põhimõtteline skeem:



1 – süsinikdioksiidi voolukiiruse mõõtja, 2 – argooni sissevool, 3 – kraan, 4 – proov kvartsist laevukeses, 5 – kvartsist toru, 6 – toruahhi, 7 – vesilukk.

3.2. Süsinikmaterjalide uurimismeetodid

Madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmised teostati ASAP 2020 (Micromeritics) süsteemiga. Enne mõõtmist kuumutati proovi 350 °C juures 12h vaakumis. Eripinna arvutamiseks kasutati BET mitme punkti meetodit lämmastiku suhteliste rõhkude vahemikus 0,05-0,15. Pooride koguruumala arvutati lämmastiku suhtelisel rõhul 0,97 ning pooride keskmine raadius arvutati valemi (4) järgi.

Röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi toatemperatuuril Bruker D8 Advance difraktomeetriga (Bruker corporation) kasutades CuK α kiirgust sammuga 0,01° ja loendusajaga 2 sekundit ning positsioonitundlikku LynxEye detektorit. Proovid uhmerdati enne mõõtmisi, kuna sünteesitud materjal ei olnud homogeenne ning sisaldas suuremaid grafiidi lehti või helbeid. Kristallilise ja amorfse faasi sisalduse modelleerimiseks süsinikmaterjalis kasutati Topaz 4.0 tarkvara, kus faaside suhe arvutati Rietveldi meetodil. Süsinikmaterjalide suhtelise grafiitsuse hindamiseks mõõdeti amorfse süsiniku maksimumide integraalset intensiivsust (pindala) võrdluses grafitiseerunud faasiga eeldusel, et esimene on proportsionaalne amorfse süsiniku sisaldusega. Kuna mõlemad on süsinikud, siis võib oletada, et integraalsete intensiivsuste suhe vastab ka sisalduste suhtele.

Raman spektroskoopia mõõtmised viidi läbi Renishaw inVia micro-Raman spektromeetriga kasutades Ar laserit ($\lambda = 514$ nm). D- ja G-piigi modelleerimiseks kasutati Gaussi ja Lorentzi liitfunktsiooni. Saadud andmete põhjal leiti Ramani esimest järku spektri D- ja G-piikide intensiivsuste suhe, mille järgi arvutati ka kristalliidi suurus L_a kasutades Ferrari-Robertsoni valemit (14).

Läbivalgustava elektronmikroskoopia mõõtmised teostati Aalto Ülikoolis Tecnai 12 mõõtmisüsteemiga kiirenduspingel 120 kV. Mõõtmiste teostamiseks valmistati süsinikmaterjali suspensioon etanoolis, mis kanti vaskvõrgust alusele.

4. Katsete tulemused

4.1. Temperatuuri mõju

Antud töös leiti, et sünteesitemperatuur mõjutab oluliselt reaktsiooniga ja -kiirust. Mida kõrgemal temperatuuril SiC-CDC kloreerimine läbi viidi, seda kiiremini süsiniku süntees kulges. Olenevalt sünteesitemperatuurist oli minimaalseks reaktsiooniajaks 8 tundi ning maksimaalseks 16 tundi. Reaktsiooniastme arvutuste järgi (valem 16) võib öelda, et mõlemal temperatuuril (1000 °C ja 1100 °C) kulgesid reaktsioonid täielikult lõpuni, kuid madalamatel temperatuuridel ei läinud reaktsioon mõistliku aja jooksul lõpuni ning sisse jäi reageerimata karbiidi osakesi.

SiC-CDC aktiveerimine CO₂-ga kulges samuti kõrgemal temperatuuril kiiremini. Tabelis (lisa 5) on toodud SiC-CDC töötuse tulemusena toimunud massikaod, mis esinesid aktiveerimisel eri temperatuuridel ning kestvustel. Kõige suuremad massikaod saadi 950 °C juures 3 ja 16 tunni jooksul tehtud aktiveerimiste korral. Väikseim massikadu saadi katse korral, mis viidi läbi 900 °C juures 2 tunni jooksul. Madalamal temperatuuril kulges reaktsioon märgatavalt aeglasemalt ning suuremate massikadude saavutamine võttis kauem aega. Kõrgematel temperatuuridel oli suuri massikadusid võimalik saavutada oluliselt lühemate aegade jooksul. Samadel tingimustel ja sama kaua aktiveeritud materjalide puhul esines mõnel juhul suuri erinevusi massikadudes, mida võib seletada temperatuuri ja õhuvoolu kõikumisega tõmbekapis.

Süsinikmaterjalide karakteriseerimisel selgus siiski, et ei ole oluline, mis temperatuuril või aja jooksul massikadu saavutati, vaid määravaks osutus massikao ulatus.

4.2. Adsorptsioonanalüüs

Süsinikmaterjalide madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmiste tulemusena saadud isotermid on toodud lisades (lisa 6-9). 1000 °C ja 1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC-de isotermid on vastavalt IUPAC-i klassifikatsioonile I tüüpi, millest saab järeldada, et tegu on mikropoorsete materjalidega. Järelaktiveeritud materjalide korral on isotermid kas I või IV tüüpi. I tüüpi isotermid saadi väiksemate massikadudega aktiveeritud materjalide korral, millest võib järeldada, et need sarnanesid lähtesüsinikule ning olid jätkuvalt mikropoorsed. IV tüüpi isotermid esinesid suuremate massikadudega materjalide korral,

millest saab järeldada, et suurema massikao korral saadi mesopoorsemad materjalid. Seda tüüpi isothermidel esinesid mõnel juhul ka hüstereesid, mis viitavad adsorbaadi kapillaarsele kondensatsioonile mesopoorides.

Saadud süsinikmaterjalide N₂ sorptsiooni mõõtmiste tulemustest arvatud karakteristikud on toodud tabelites (lisa 10 ja 11). Leiti, et kahel erineval temperatuuril sünteesitud SiC-CDC-de sorptsiooni karakteristikud ei erine üksteisest märkimisväärselt. 1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC omas mõnevõrra suuremat eripinda, kuid selle materjali keskmine poori laius oli veidi väiksem. Järelaktiveeritud materjalidel leiti selge korrelatsioon massikao ning sorptsiooni karakteristikute vahel. Massikao suurenemisel muutusid eripind, pooride koguruumala ja keskmine poori laius suuremaks. Kõige suurem eripind (2330 m² g⁻¹) saadi SiC-CDC 1100 °C materjali korral, mida järelaktiveeriti CO₂-ga 950 °C juures 3 tunni vältel ning mille korral oli massikadu ligi 60%.

Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) meetodil arvatud poorijaotused on toodud lisades (lisa 12-15). Leiti, et 1000 °C ja 1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC-d on valdavalt mikropoorsed (lisa 10). Graafikuid võrreldes võib öelda, et süsiniku sünteesi ja aktiveerimise temperatuur ei mõjutanud oluliselt saadud materjalide poorijaotusi. Selgeid trende poorijaotuse muutumisel saab välja tuua ainult massikao ulatusega. Järelaktiveeritud materjalide puhul suurenes oluliselt mesopoorsus ning vähenes mikropoorsus. Mida suurem oli aktiveerimisel massikadu, seda mesopoorsemaks materjal muutus.

4.3. Struktuuranalüüs

4.3.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Saadud süsinikmaterjalide XRD difraktogrammid on toodud lisades (lisa 16 ja 17). Materjali ebahomogeensuse tõttu esineb kõikides difraktogrammides topelt 002 piik ($2\theta \sim 26^\circ$), millest esimene on lame ning teine kitsas piik. Massikao suurenedes lameda 002 piigi intensiivsus mõnevõrra vähenes ning suurenes kitsa terava piigi intensiivsus. Kuna lame piik iseloomustab amorfsema süsiniku osa ja kitsas piik grafiitsema süsiniku osa, siis saab järeldada, et aktiveerimise käigus reageeris CO₂ pigem amorfsema süsinikmaterjali osaga ning grafitiseerunud süsiniku osakaal aktiveerimise ajal kõrgel temperatuuril kasvas veelgi. Lisaks topelt 002 piigile esinevad difraktogrammil veel 004 piik ($2\theta \sim 54^\circ$) ning 100 piik ($2\theta \sim 43^\circ$), kuid nende intensiivsused on väikesed ning ei muutu märgatavalt.

Saadud andmete põhjal arvatud materjalide suhteline grafiitsus ja amorfusus on toodud tabelites (lisa 18). Tulemused kinnitavad, et materjal on enamjaolt amorfne ning sisaldab vähesel määral grafiitseid osasid. Siiski on kasutatud arvutusmeetod uuritud materjalide puhul liialt suure määramatusega, et välja tuua korrelatsioone aktiveerimise mõju kohta tekkiva süsinikmaterjali struktuurile.

4.3.2. Raman spektroskoopia analüüs

Saadud süsinikmaterjalide Raman spektroskoopiaga saadud spektrid on toodud lisades (lisa 19 ja 20). Spektrites esineb 3 piiki: D-piik $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, G-piik $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ning $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ juures 2D-piik. Kõikide materjalide spektrid langevad väga hästi kokku, millest võib järeldada, et aktiveerimise käigus süsiniku struktuur ja morfoloogia märkimisväärselt ei muutunud ning CO₂-ga aktiveerimisel eelistatult massikadu amorfsemast või grafiitsemast osast üldiselt ei toimu. Kuigi struktuurilised muutused on minimaalsed, saab siiski tuvastada väikseid trende ning mida suurem on massikadu, seda kitsamaks muutuvad piigid. See viitab korrapära kasvamisele materjalis aktiveerimise tõttu, mis on kooskõlas XRD tulemustega. Raman spektroskoopia tulemuste põhjal arvutati Ferrari-Robertsoni valemi (14) abil kristalliidi keskmine läbimõõt L_a , kasutades arvutustes piikide pindalasid. Antud valem on sobilikum kui Tuinstra-Koenigi oma, kuna kristalliidid on väiksemad kui 2 nm. Saadud tulemused on toodud tabelis (lisa 21). Nende tulemuste põhjal keskmine kristalliidi läbimõõt märkimisväärselt ei muutu ning suureneb I_D/I_G suhe, mis viitab korrastatuse kasvamisele. See kinnitab samuti eelnevat järeldust, et kõrgel temperatuuril süsinikmaterjale aktiveerides grafiitne osa korrapärastub veelgi ja massikadu toimub pigem amorfsest osast.

4.3.3. Läbivalgustava elektronmikroskoopia analüüs

TEM-i pildid on esitatud lisades (lisa 22). Toodud piltidelt on näha, et sünteesitud süsinikmaterjalid sisaldavad lisaks amorfsele süsinikule ka grafiidilaadseid struktuure, mis on peamiselt osakeste äärealadel. Saadud süsinikmaterjalide TEM-i pilte uurides selgus, et materjal sisaldab lisandit (lisa 23). Selle lisandi väljaselgitamiseks kasutati energiahajumise röntgenspektroskoopia (EDS) analüüsi, mille põhjal selgus, et materjalis leidub peale süsiniku veel alumiiniumoksiidi (lisa 24), mis tõenäoliselt esineb lisandina juba lähtekarbiidis. TEM-i

piltidelt saadud informatsioon on kooskõlas teiste analüüsimeetoditega saadud tulemustega, millest järeldub, et enamus materjalist on amorfne, kuid leidub ka tunduvalt grafiitsemaid alasid.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli optimeerida ränikarbiidist sünteesitud süsiniku (SiC-CDC) süsinikdioksiidiga järelaktiveerimise parameetreid ning uurida nende mõju saadud süsinikmaterjalide füüsikalistele omadustele. Antud töös sünteesiti ränikarbiidi reaktsioonil gaasilise klooriga 1000 °C ja 1100 °C juures süsinikmaterjalid, mida järelaktiveeriti CO₂-ga 900 °C ja 950 °C juures varieerides aktiveerimise aega. Saadud materjalide uurimiseks kasutati madalatemperatuurse lämmastiku sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ja läbivalgustava elektronmikroskoopia meetodeid.

Valmistatud mikropoorsed SiC-CDC-d olid osaliselt ebahomogeensed materjalid - valdavalt amorfseid, kuid sisaldasid ka grafiidilaadseid struktuure. Energiahajumise röntgenspektroskoopia analüüsiga tehti kindlaks, et materjalis leidub peale süsiniku veel alumiiniumoksiidi, mis tõenäoliselt esineb lisandina juba lähtekarbiidis.

Peamiseks SiC-CDC sünteesi kui järelaktiveerimise reaktsiooni kiirust mõjutavaks faktoriks oli temperatuur, sest nii SiC-CDC sünteesi kui aktiveerimise reaktsioon kulges kõrgemal temperatuuril kiiremini. Aktiveeritud süsinikmaterjalide karakteriseerimisel selgus, et ei ole oluline, mis temperatuuril või aja jooksul massikadu saavutati, vaid määravaks osutus massikao ulatus. Adsorptsioonanalüüsi põhjal kasvas süsinikmaterjalidel aktiveerimise käigus massikao suurenedes mesopoorus ja vähenes mikropooride hulk ning suurenes oluliselt eripind, küündides kuni 2330 m² g⁻¹. Samuti kasvas massikao suurenedes pooride koguruumala ja keskmine poori laius. Röntgendifraktsiooni ja Raman spektroskoopia analüüsi põhjal saab järeldada, et struktuurilised muutused on väga minimaalsed, kuid massikadu toimub siiski pigem amorfsest osast ning korrapära materjalis mõnevõrra kasvab. Samas keskmine kristalliidi läbimõõt aktiveerimise käigus märkimisväärselt ei muutunud. Läbivalgustava elektronmikroskoopia analüüs näitab, et materjal on valdavalt amorfne ning sisaldab mõningal määral grafiidilaadseid struktuure, mis on peamiselt osakeste äärealadel.

Antud töö tulemustest järeldub, et CO₂-ga aktiveerimine ei mõjuta märkimisväärselt süsinikmaterjalide grafiitsust ega kristalliitide läbimõõtu, kuid massikao suurenedes kasvavad süsinikmaterjalide eripind, pooride keskmine läbimõõt ja koguruumala. Tänu neile muutustele võib saadud materjale pidada sobilikuks kasutamaks superkondensaatori elektroodi materjalidena ning gaaside salvestamiseks.

The Influence of Activation on the Physical Characteristics of Silicon Carbide Derived Carbons

Ester Tee

Summary

The main aim of this study was to optimize the activation parameters for silicon carbide derived carbon (SiC-CDC) and analyze their influence on the carbon materials physical characteristics.

SiC-CDC materials were synthesized from SiC by reaction with gaseous chlorine at 1000 °C and 1100 °C. The SiC-CDC-s were activated with CO₂ at 900 °C and 950 °C, varying the activation duration. The obtained materials were characterized by low-temperature N₂ sorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy methods.

The synthesized microporous SiC-CDC-s were partly non-homogeneous consisting mainly of amorphous carbon, but more graphitized structures were also present. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis revealed that the materials contain in addition to carbon also some aluminium oxide, which probably exists already in the initial carbide.

The main factor influencing the reaction rate was temperature. Both the synthesis and activation reactions proceed faster at higher temperatures. While characterizing the carbon materials it became evident that it is not the temperature or duration of the activation that is important, but only the extent of the burn-off.

Based on low-temperature N₂ sorption measurements it was found that the mesoporosity of the SiC-CDC increases and the amount of micropores decreases with the increase of extent of burn-off. During activation the specific surface area of SiC-CDC-s increased, reaching values up to 2330 m² g⁻¹. There was also a growth in total pore volume and average pore width. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies indicated that there is a minimal change in the materials structure. The burn-off of carbon takes place preferably from the amorphous parts of the material. During the activation the average crystallite sizes do not change. Transmission electron microscopy revealed that the materials are mostly amorphous, but contain some graphite-like layers.

From the results of this study it was found that activation of SiC-CDC with CO₂ does not change significantly the structure and average crystallite diameter of the carbon material.

However, the specific surface area, total pore volume and the average pore width increase along with the extent of burn-off. Due to these changes the obtained materials could be applicable as electrode materials in supercapacitors and for storage of various gases.

7. Kasutatud kirjandus

1. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, Oxford, 2006.
2. T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R. C. Brown, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem. Eng. J.* 105 (2004) 53-59.
3. W. Su, L. Zhou, Y. Zhou, Preparation of Microporous Activated Carbon from Raw Coconut Shell by Two-step Procedure. *Chinese J. Chem. Eng.* 14 (2) (2006) 266-269.
4. J. F. Gonzalez, S. Roman, J. M. Encinar, G. Martinez, Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 134-141.
5. P. Guo, Y. Gu, Z. Lei, Y. Cui, X. S. Zhao, Preparation of sucrose-based microporous carbons and their application as electrode materials for supercapacitors. *Micropor. Mesopor. Mat.* 156 (2012) 176-180.
6. Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li, Y. Wang, Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 345-353.
7. M. T. Kartel, N. V. Sych, M. M. Tsyba, V. V. Strelko, Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate. *Carbon* 44 (2006) 1013-1024.
8. T. J. Bandoz, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier, Oxford, 2006.
9. R. K. Dash, G. Yushin, Y. Gogotsi, Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide. *Micropor. Mesopor. Mat.* 86 (2005) 50-57.
10. T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura, M. Inagaki, Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors. *Carbon* 44 (2006) 2360-2367.
11. Y. Zhao, W. Wang, D. B. Xiong, G. Shao, W. Xia, S. Yu, F. Gao, Titanium carbide derived nanoporous carbon for supercapacitor applications. *Int. J. Hydrogen. Energ.* XXX (2011) 1-6.
12. H. Jin, R. Zhang, Q. Liu. First principles study of surface properties for silicon carbide-derived carbon. *Mater. Lett.* 64 (2010) 1019-1021.

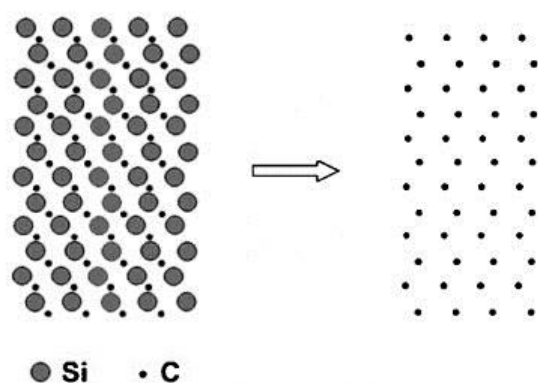
13. G. N. Yushin, E. N. Hoffman, A. Nikitin, H. Ye, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Synthesis of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of titanium silicon carbide. *Carbon* 43 (2005) 2075-2082.
14. C. Vix-Guterl, E. Franckowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Beguin, Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon* 43 (2005) 1293-1302.
15. F. Stoeckli, T. A. Centeno, On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon* 43 (2005) 1184-1190.
16. Y. Gogotsi, Nanomaterials Handbook, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, 2009, p. 240-273.
17. V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-derived carbons - From Porous Networks to Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 810-833.
18. A. Nikitin, Y. Gogotsi, Nanostructured Carbide-Derived Carbon. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (2004) 553-574.
19. S. Osswald, C. Portet, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. P. Singer, J. E. Fischer, V. V. Sokolov, J. A. Kukushkina, A. E. Kravchik, Porosity control in nanoporous carbide-derived carbon by oxidation in air and carbon dioxide. *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1733-1741.
20. S. H. Yeon, S. Osswald, Y. Gogotsi, J. P. Singer, J. M. Simmons, J. E. Fischer, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, Enhanced methane storage of chemically and physically activated carbide-derived carbon. *J. Power Sources* 191 (2009) 560-567.
21. L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with sucrose derived carbon electrodes in ionic liquid electrolytes. *J. Power Sources* 196 (2011) 4072-4079.
22. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon* 43 (2005) 1303-1310.
23. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 34 (2009) 4889-4899.
24. R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483-2498.
25. A. Lewandowski, M. Galinski, Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. *J. Power Sources* 173 (2007) 822-828.
26. L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes. *Carbon* 49 (2011) 4830-4838.

27. M. Kormann, N. Popovska, Processing of carbide-derived carbons with enhanced porosity by activation with carbon dioxide. *Micropor. Mesopor. Mat.* 130 (2010) 167-173.
28. S. Welz, M. J. McNallan, Y. Gogotsi, Carbon structures in silicon carbide derived carbon. *J. Mater. Process. Tech.* 179 (2006) 11-12.
29. B. Rufino, S. Mazerat, M. Couvrat, C. Lorrette, H. Maskrot, R. Paillet, The effect of particle size on the formation and structure of carbide-derived carbon on β -SiC nanoparticles by reaction with chlorine. *Carbon* 49 (2011) 3073-3083.
30. B. Basavalingu, J. M. Calderon Moreno, K. Byrappa, Y. G. Gogotsi, M. Yoshimura, Decomposition of silicon carbide in the presence of organic compounds under hydrothermal conditions. *Carbon* 39 (2001) 1763-1767.
31. C. F. Chang, C. Y. Chang, W. T. Tsai, Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam. *J. Colloid Interf. Sci.* 232 (2000) 45-49.
32. Z. Hu, M. P. Srinivasan, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Micropor. Mesopor. Mat.* 27 (1999) 11-18.
33. K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J. Colloid Interf. Sci.* 262 (2003) 179-193.
34. J. A. Macia-Agullo, B. C. Moore, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon* 42 (2004) 1367-1370.
35. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer, Dordrecht, 2006.
36. J. B. Condon, Surface area and porosity determinations by physisorption. Elsevier, Oxford, 2006, p. 1-27.
37. G. A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_s of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* 44 (2006) 3239-3246.
38. A. Sharma, T. Kyotani, A. Tomita, Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques. *Carbon* 38 (2000) 1977-1984.
39. M. Inagaki, New Carbons – control of structure and functions. Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 1-29.

40. D. Roy, M. Chhowalla, H. Wang, N. Sano, I. Alexandrou, T. W. Clyne, G. A. J. Amaratunga, Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 52-56.
41. S. Urbonaite, L. Halldahl, G. Svensson, Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. *Carbon* 46 (2008) 1942-1947.
42. A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095-14107.
43. A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* 32 (1994) 1523-1532.
44. A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan, L. M. Brown, A. LiBassi, B. K. Tanner, Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity. *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 765-768.
45. P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinqucoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 44 (2006) 3005-3013.
46. S. J. Yoo, C.-Y. Kim, J. W. Shin, S.-G. Lee, J.-M. Jeong, Y.-J. Kim, S.-H. Lee, J.-G. Kim, Characterization of an amorphous carbon film covering a Mo grid during in situ heating TEM study. *Mater. Charact.* 78 (2013) 31-36.
47. H. Schultrich, B. Schultrich, TEM-simulation of amorphous carbon films: influence of supercell packaging. *Ultramicroscopy* 88 (2011) 111-125.
48. R. F. Egerton, Physical Principles of Electron Microscopy. Springer, New York, 2007, p. 11-124.
49. B. Fultz, J. M. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Springer, Berlin Heidelberg, 2008, p. 61-112.
50. P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, Physical methods for materials characterisation. IOP Publishing Ltd, London, 2003, p. 325-393.

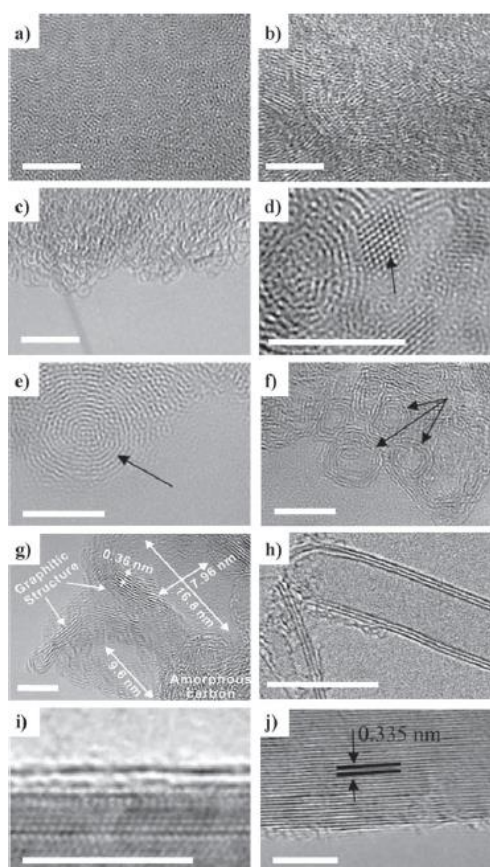
8. Lisad

Lisa 1.



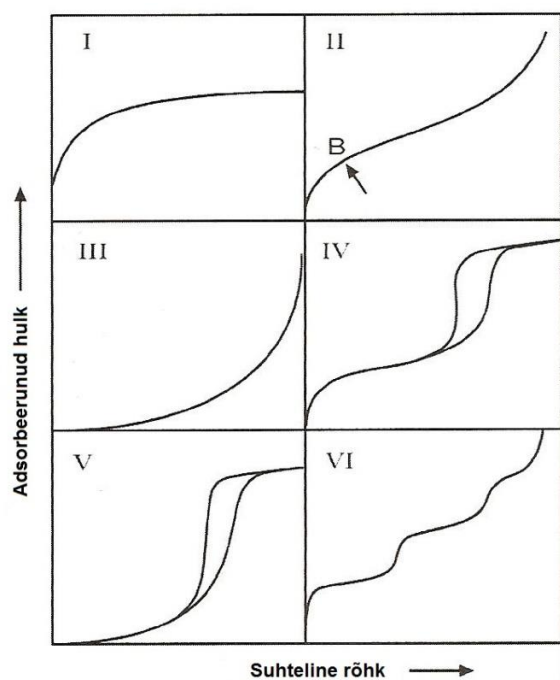
SiC atomaarne struktuur ja vastava CDC struktuur peale halogeenimist [17].

Lisa 2.



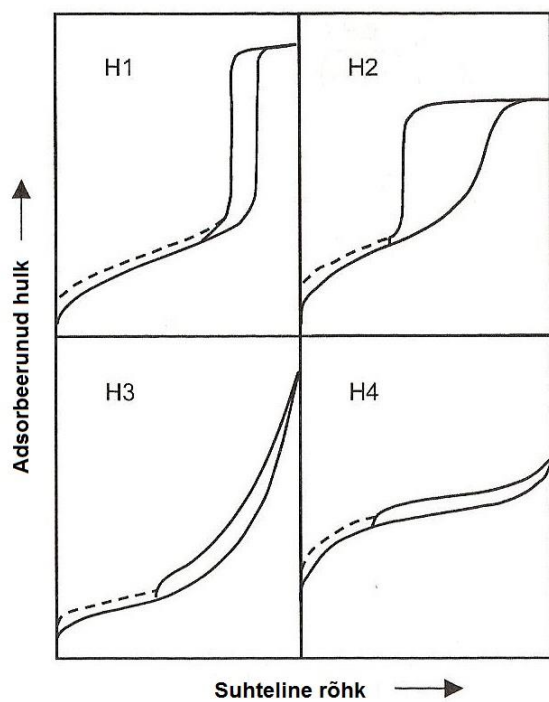
TEM pildid erinevatest CDC struktuuridest: a) amorfne süsinik, b) turbostraatne süsinik, c) fullereenid, d) nanoteemant, e) sibulalaadne struktuur, f) nanobarrelid, g) mesopoorne süsinik, h) nanotorud, i) grafeen, j) grafiit [17].

Lisa 3.



Sorptsiooni isoterimid IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [35].

Lisa 4.



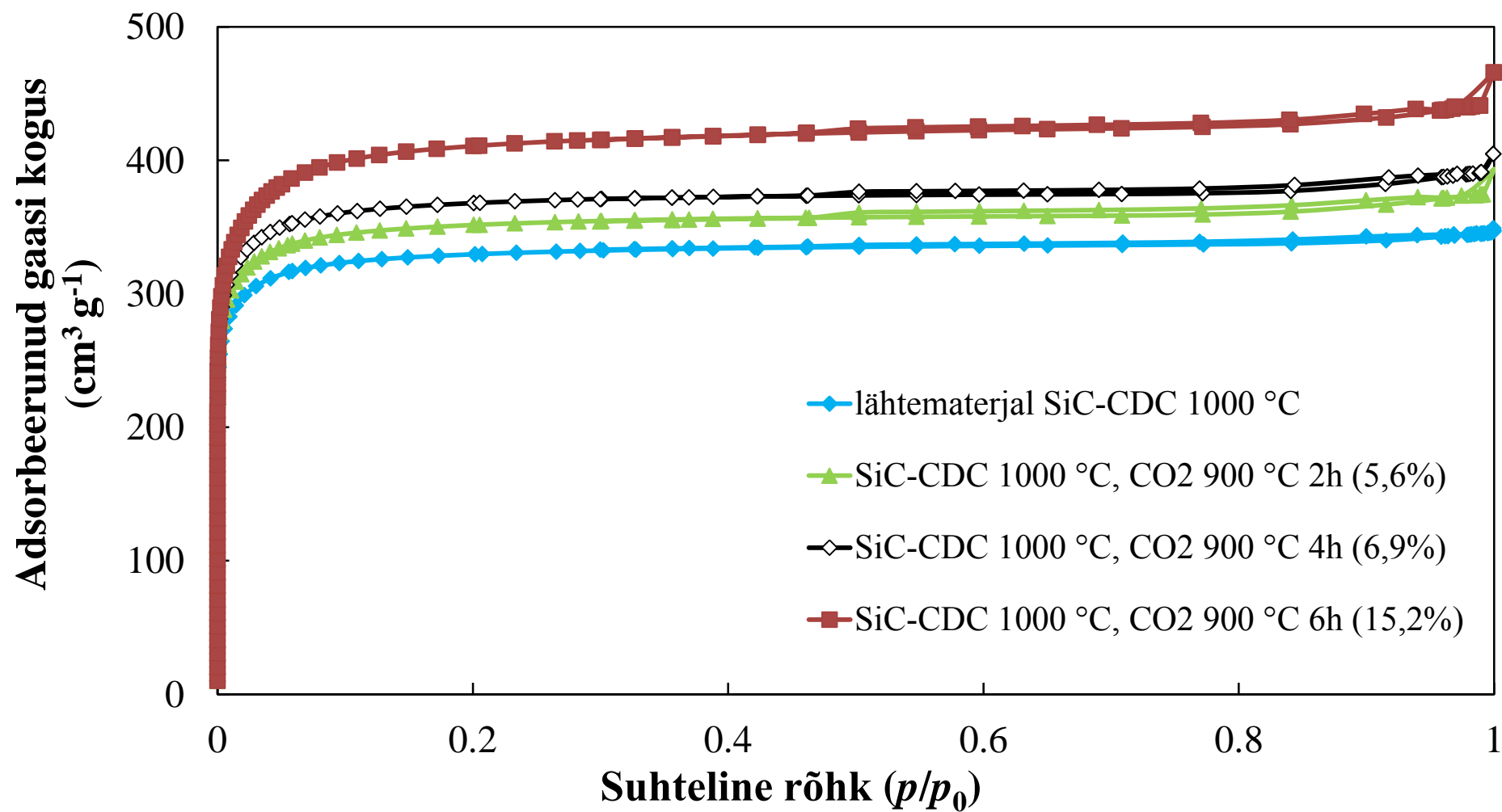
Hüstereesi silmused IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [35].

Lisa 5.

Aktiveerimis- temperatuur (°C)	Aktiveerimis- aeg (tundi)	Lähtematerjal SiC-CDC 1000 °C massikadu (%)	Lähtematerjal SiC-CDC 1100 °C massikadu (%)
900 °C	2	5,6	6,7
	4	6,9	14,8
	6	15,2	19,1
950 °C	1	9,7	12,2
	2	20,6	34,9 / 14,8
	3	29,6	58,8 / 28,6
	4	28,8	28,7
	8	48,4	45,0
	12	-	55,1
	16	-	68,4

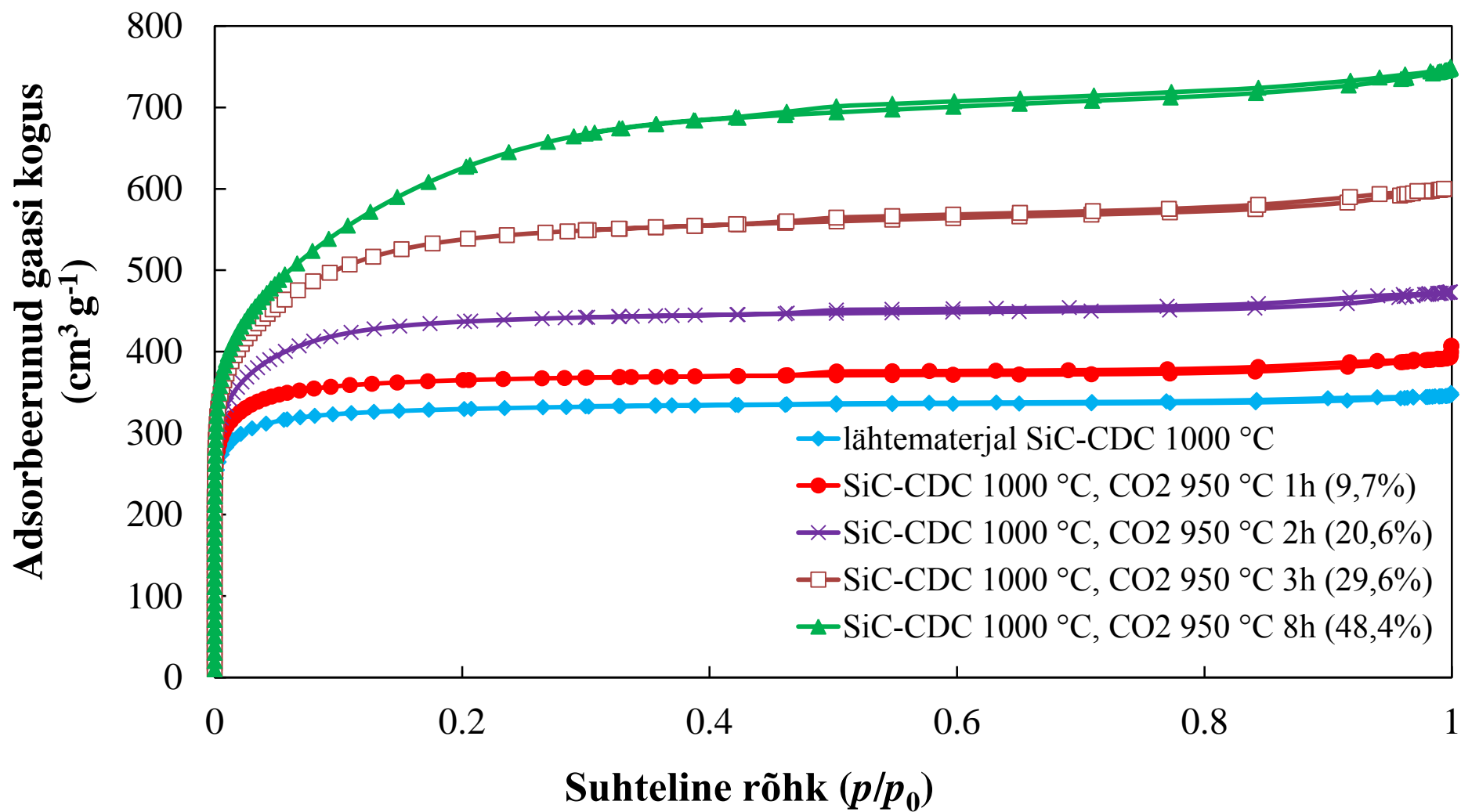
Sünteesitud süsinikmaterjalide massikaod ja aktiveerimise ajad erinevatel aktiveerimistemperatuuridel.

Lisa 6.



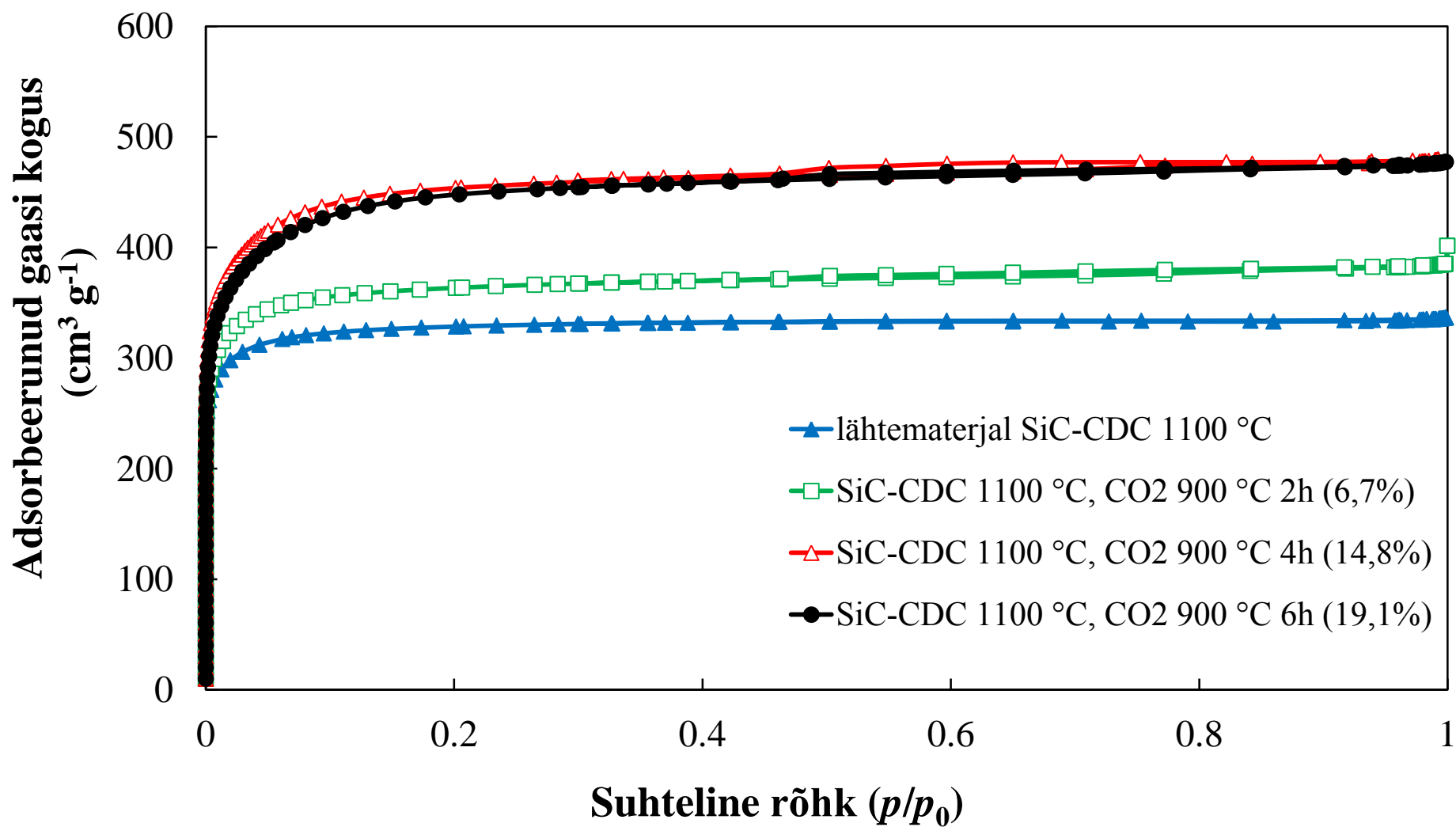
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 900 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isoterimid.

Lisa 7.



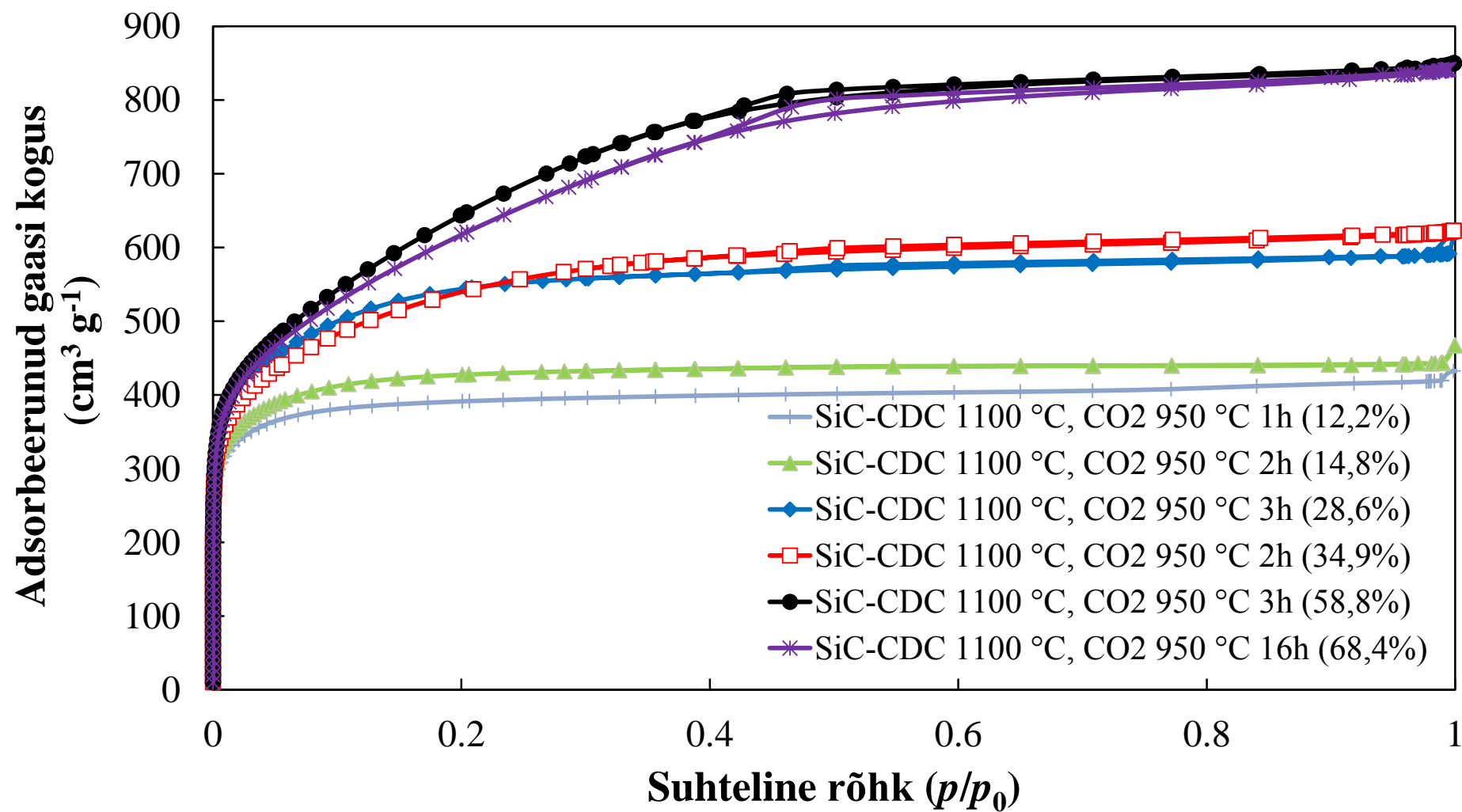
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 950 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isoterimid.

Lisa 8.



1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 900 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isoterimid.

Lisa 9.



1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 950 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isothermid.

Lisa 10.

Aktiveerimistemperatuur (°C)	Aktiveerimisaeg (tundi)	Massikadu (%)	BET eripind (m² g⁻¹)	Pooride koguruumala (cm³ g⁻¹)	Keskmine poori laius (nm)
Lähtematerjal SiC-CDC 1000 °C			1120	0,440	1,93
950	1	9,7	1280	0,499	1,89
950	2	20,6	1550	0,612	1,88
950	3	29,6	1940	0,814	1,99
950	8	48,4	2270	0,999	2,03
900	2	5,6	1230	0,475	1,88
900	4	6,9	1290	0,510	1,94
900	6	15,2	1490	0,602	1,93

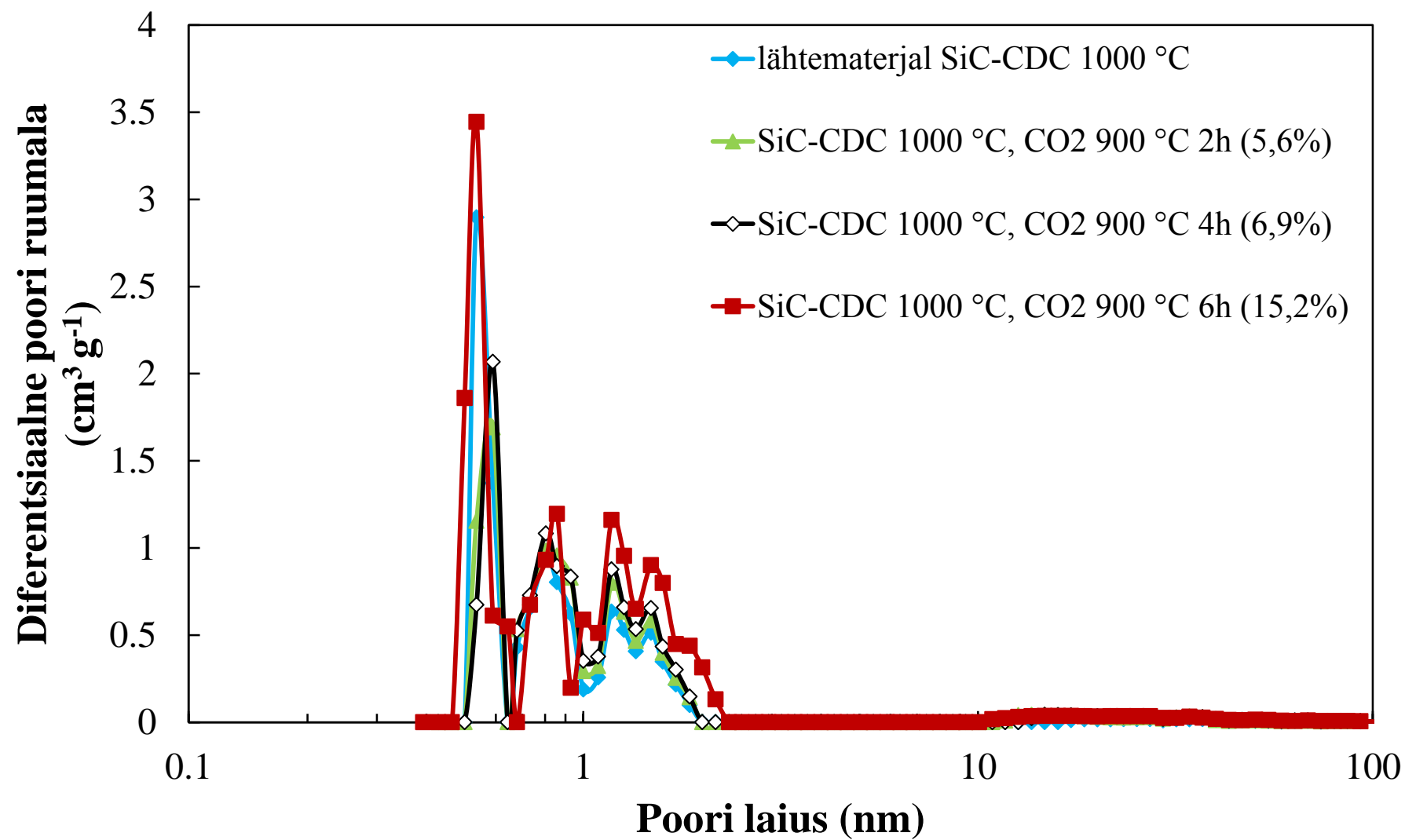
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning kahel eri temperatuuril CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni karakteristikud.

Lisa 11.

Aktiveerimistemperatuur (°C)	Aktiveerimisaeg (tundi)	Massikadu (%)	BET eripind (m² g⁻¹)	Pooride koguruumala (cm³ g⁻¹)	Keskmine poori laius (nm)
Lähtematerjal SiC-CDC 1100 °C			1140	0,434	1,83
950	1	12,2	1390	0,566	1,92
950	2	34,9 / 14,8	1940 / 1520	0,826 / 0,589	1,98 / 1,90
950	3	58,8 / 28,6	2330 / 1960	1,150 / 0,772	2,25 / 1,86
950	16	68,4	2230	1,124	2,33
900	2	6,7	1260	0,499	1,88
900	4	14,8	1610	0,681	1,84
900	6	19,1	1580	0,623	1,86

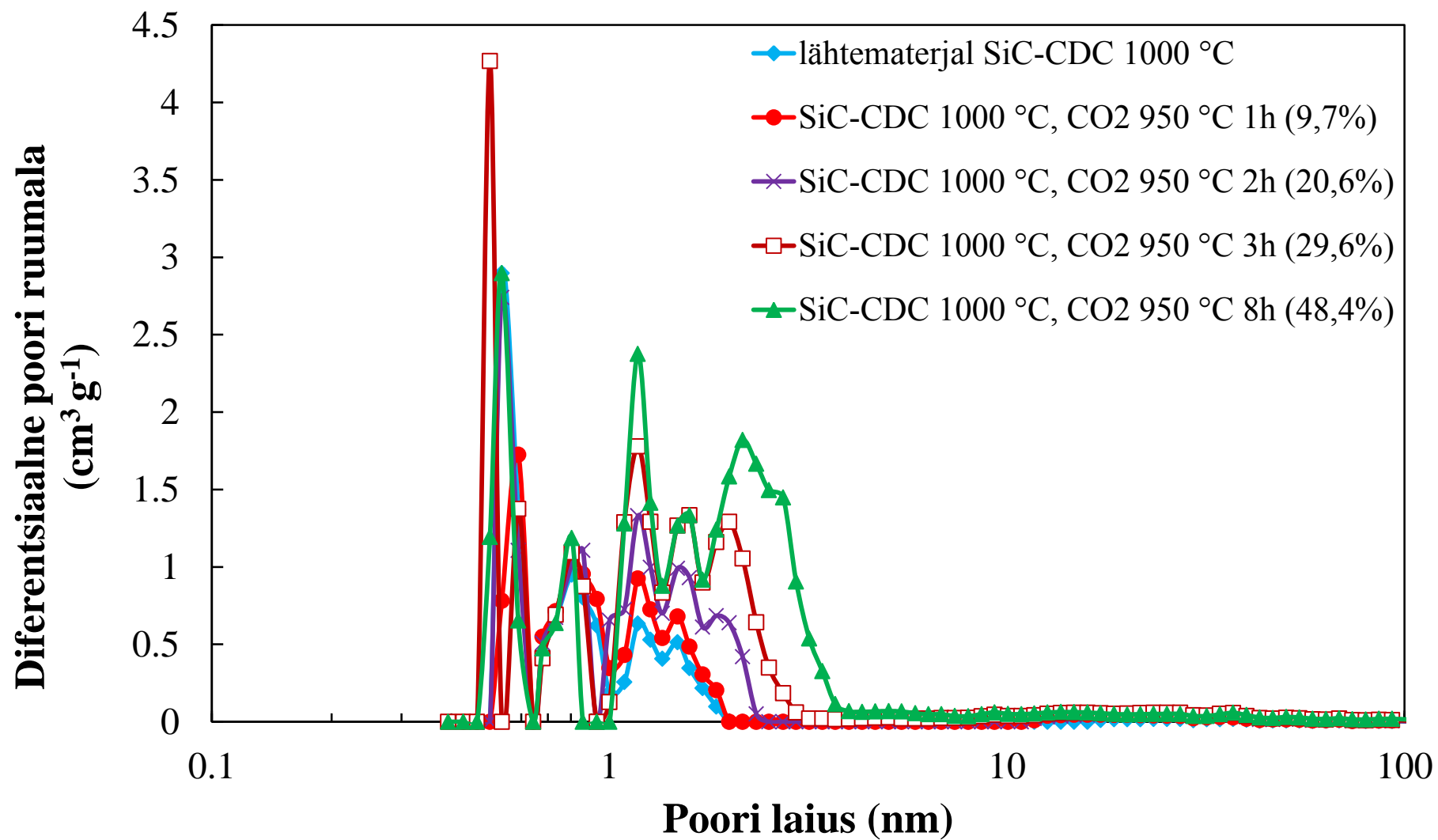
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning kahel eri temperatuuril CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni karakteristikud.

Lisa 12.



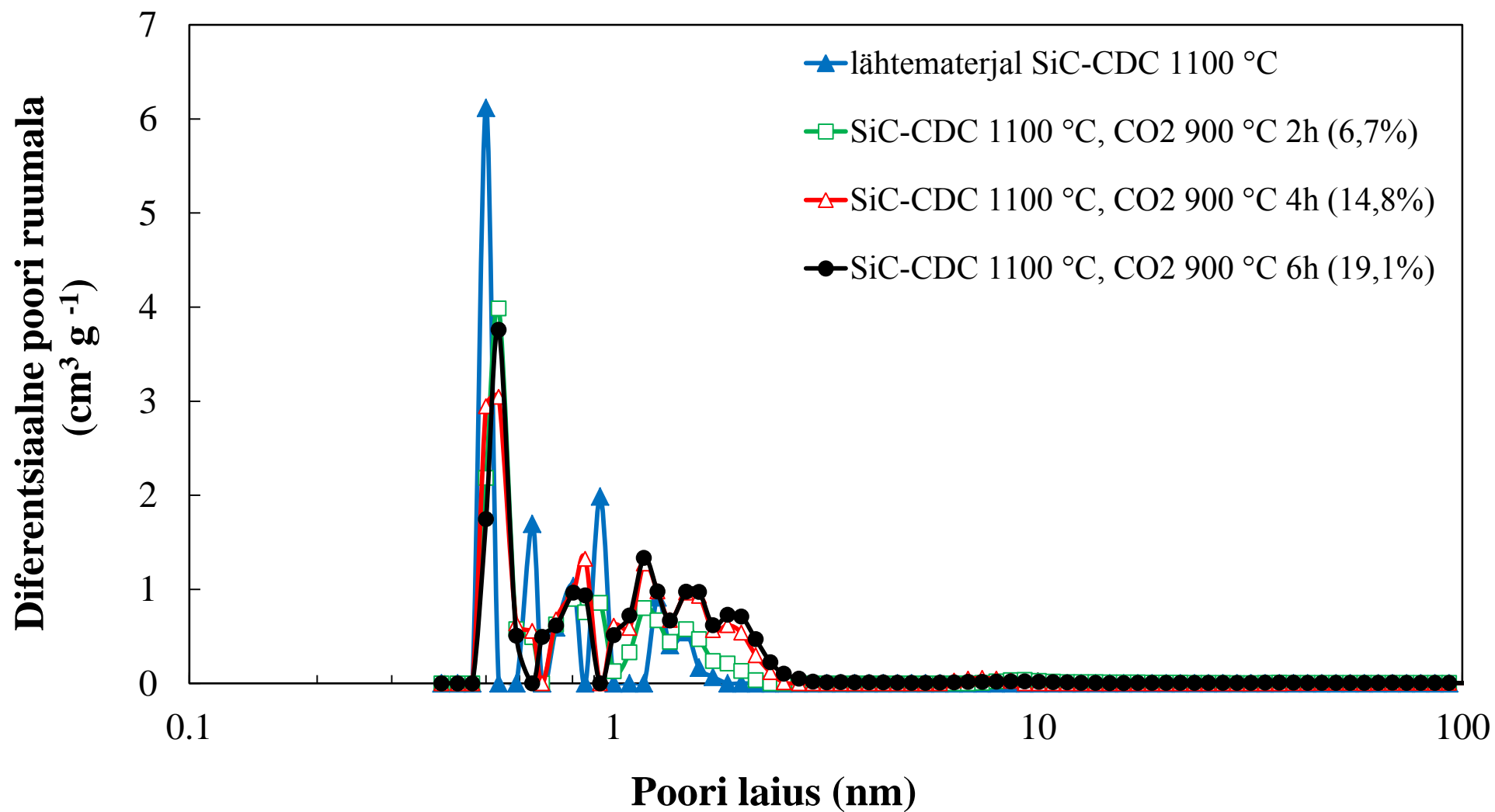
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 900 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide poorijaotused.

Lisa 13.



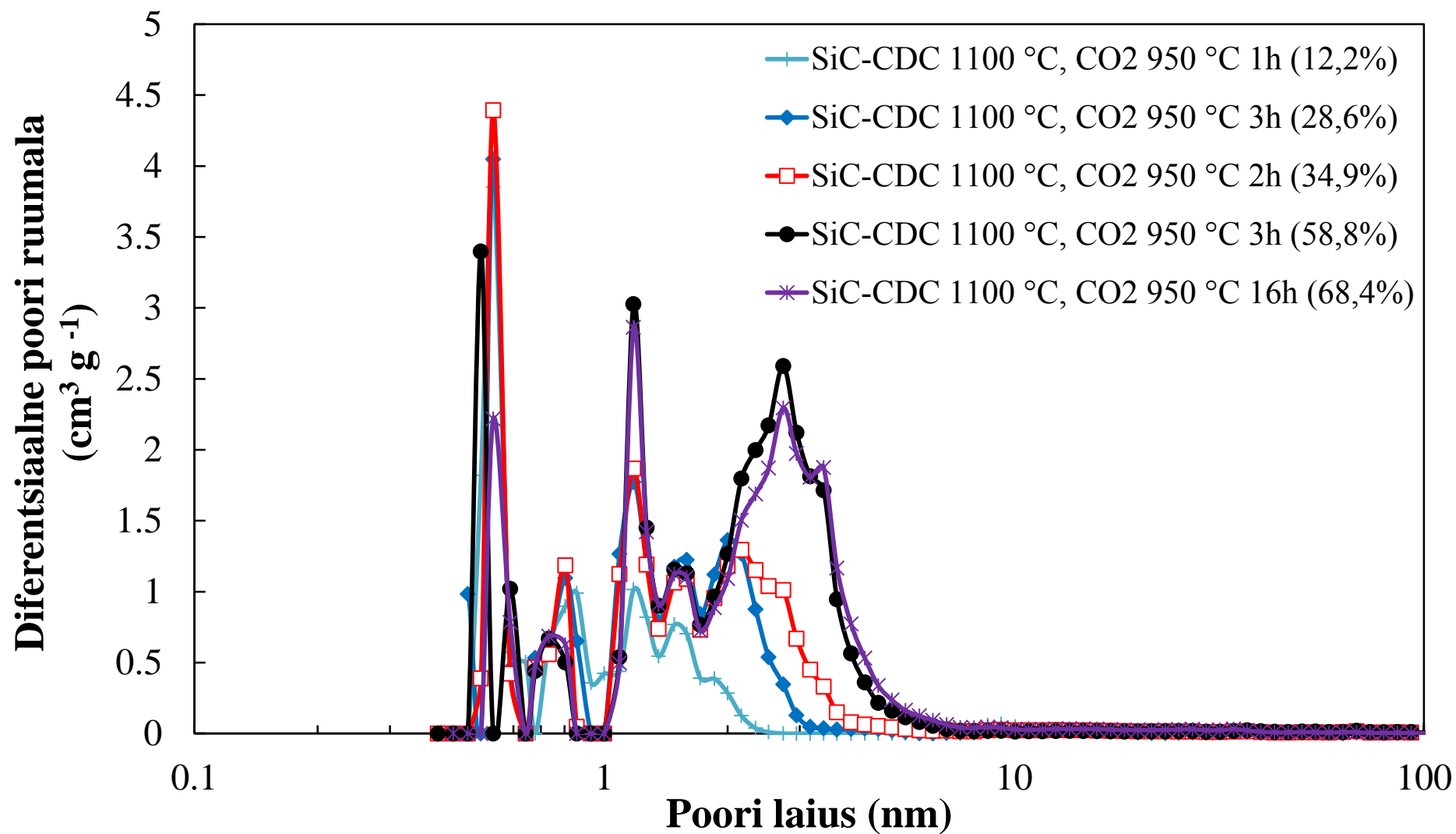
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 950 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide poorijaotused.

Lisa 14.



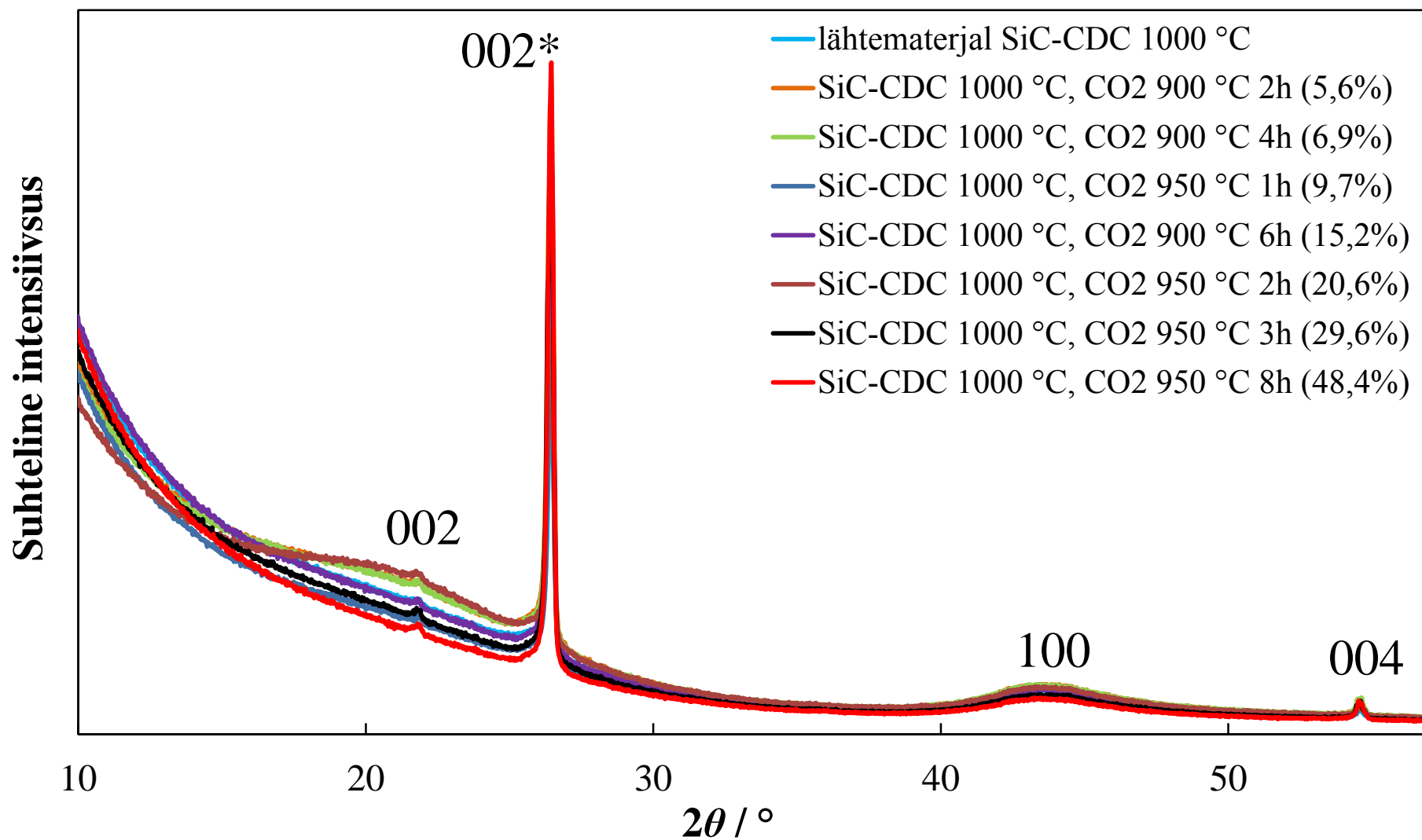
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 900 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide poori jaotused.

Lisa 15.



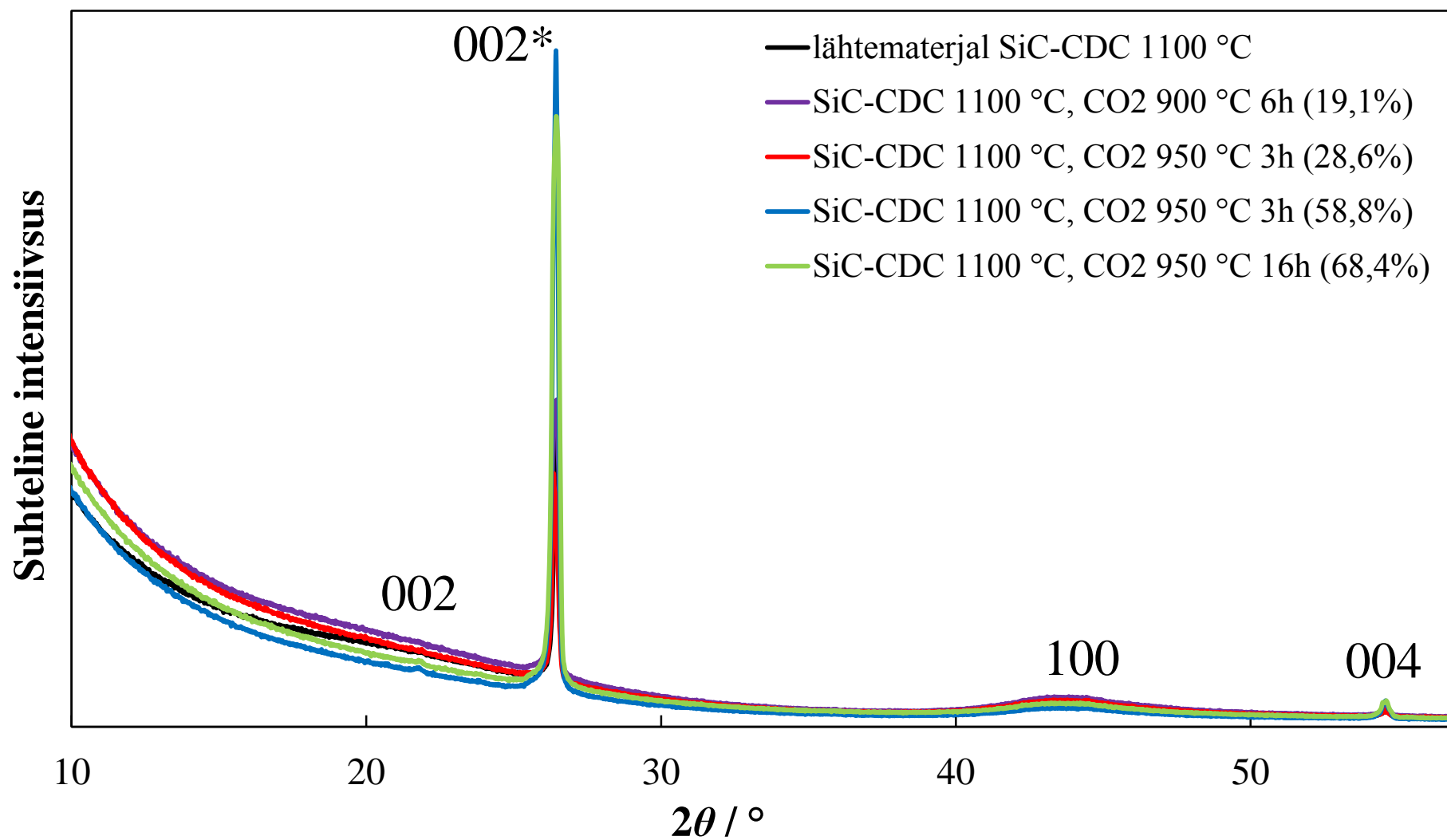
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning 950 °C juures CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide poorijaotused.

Lisa 16.



1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning kahel eri temperatuuril CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide XRD difraktogrammid.

Lisa 17.



1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning kahel eri temperatuuril CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide XRD difraktogrammid.

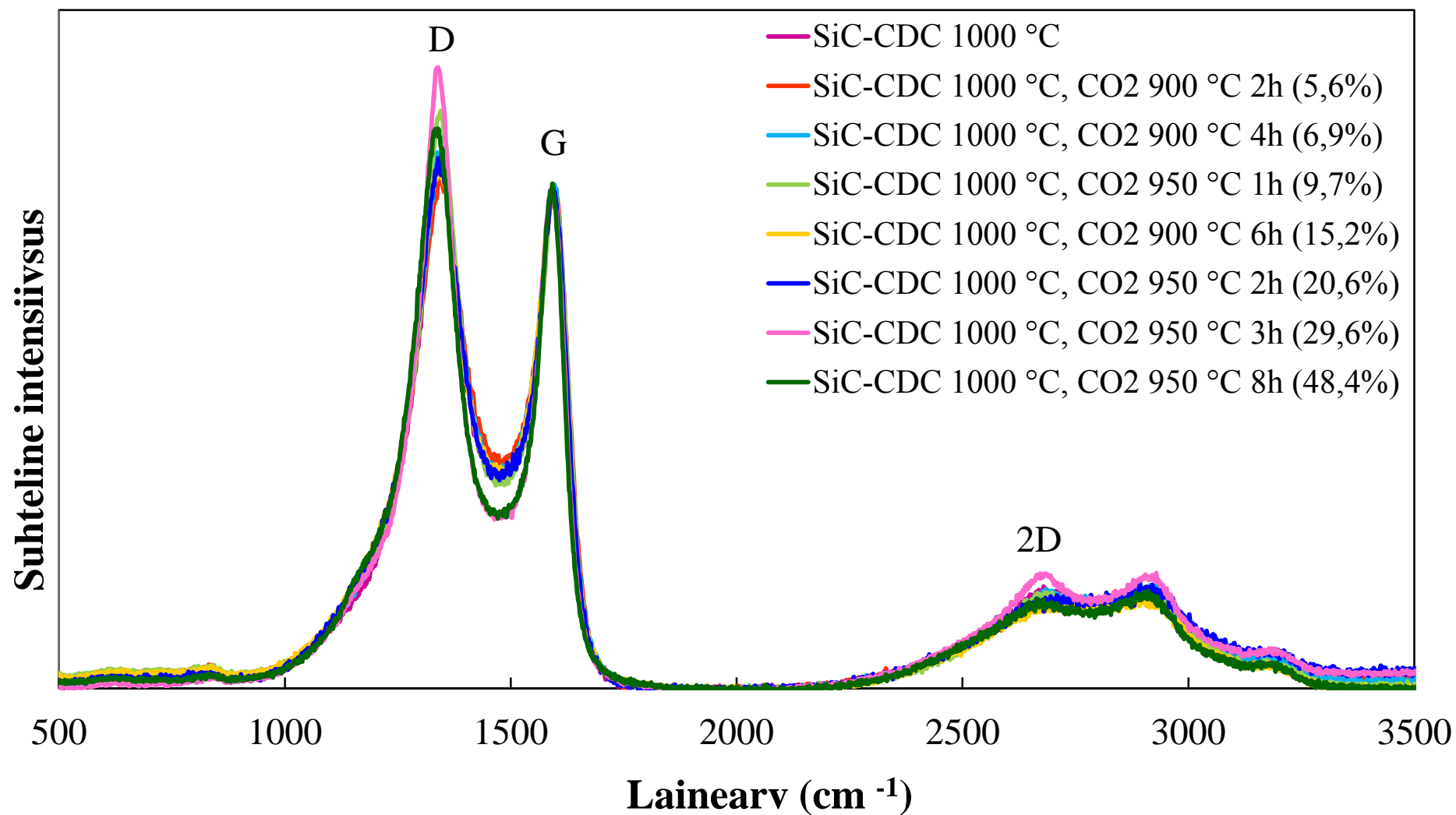
Lisa 18.

Sünteesitingimused	Grafiitne (%)	Amorfne (%)
SiC-CDC 1000 °C	1,1	98,9
SiC-CDC 1000 °C, CO ₂ 900 °C 2h (5,6%)	1,0 / 1,2	99,0 / 98,9
SiC-CDC 1000 °C, CO ₂ 900 °C 4h (6,9%)	1,1	98,9
SiC-CDC 1000 °C, CO ₂ 950 °C 1h (9,7%)	0,8	99,3
SiC-CDC 1000 °C, CO ₂ 900 °C 6h (15,2%)	0,8	99,2
SiC-CDC 1000 °C, CO ₂ 950 °C 2h (20,6%)	1,1 / 1,3	98,9 / 98,7
SiC-CDC 1000 °C, CO ₂ 950 °C 3h (29,6%)	0,9	99,1
SiC-CDC 1000 °C, CO ₂ 950 °C 8h (48,4%)	0,9	99,1

Sünteesitingimused	Grafiitne (%)	Amorfne (%)
SiC-CDC 1100 °C	1,2	98,8
SiC-CDC 1100 °C, CO ₂ 900 °C 6h (19,1%)	1,5	98,5
SiC-CDC 1100 °C, CO ₂ 950 °C 3h (28,6%)	0,8	99,2
SiC-CDC 1100 °C, CO ₂ 950 °C 3h (58,8%)	1,4	98,6
SiC-CDC 1100 °C, CO ₂ 950 °C 16h (68,4%)	1,4	98,6

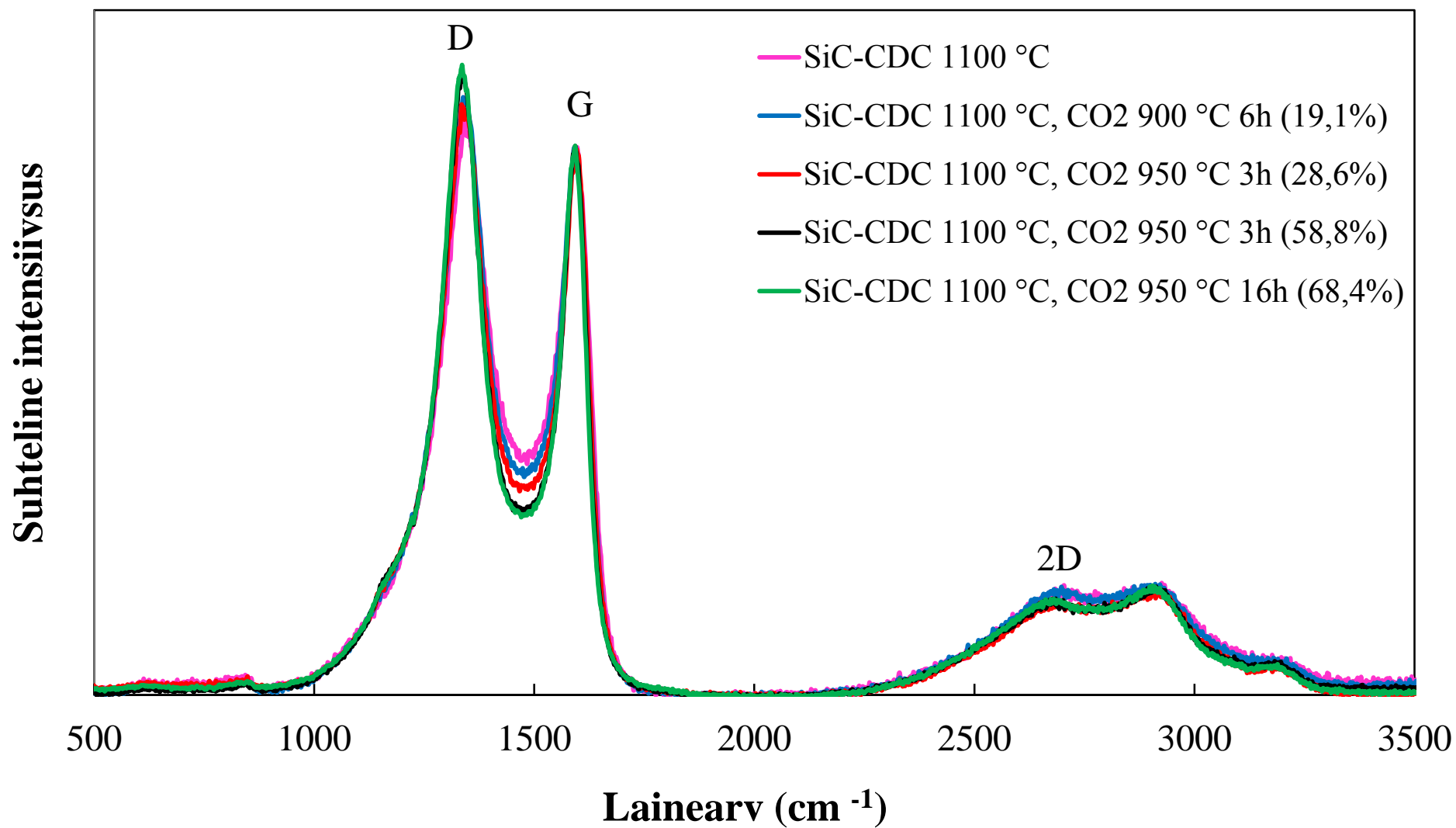
XRD andemetest Rietveldi meetodil arvatud süsinikmaterjalide suhteline grafiitsus ja amorfsus.

Lisa 19.



1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning kahel erineval temperatuuril CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Raman spektrid.

Lisa 20.



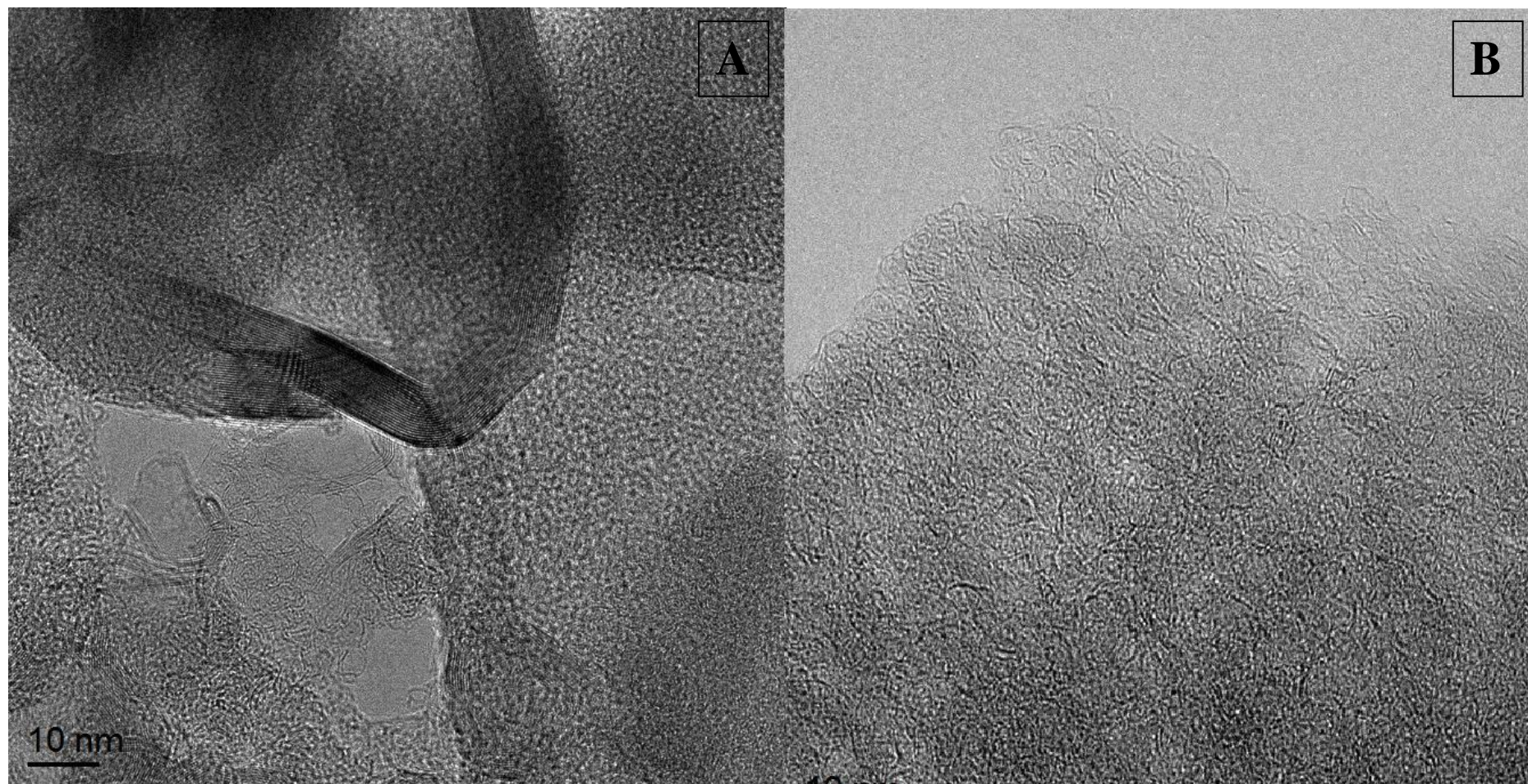
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning kahel erineval temperatuuril CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Raman spektrid.

Lisa 21.

Sünteesitingimused	Massikadu (%)	I_D/I_G	L_a (nm)
SiC-CDC 1000° C	-	2,579	0,769
SiC-CDC 1000° C, CO ₂ 900° C 2h	5,6	2,278	0,723
SiC-CDC 1000° C, CO ₂ 900° C 4h	6,9	2,454	0,750
SiC-CDC 1000° C, CO ₂ 950° C 1h	9,7	2,473	0,753
SiC-CDC 1000° C, CO ₂ 900° C 6h	15,2	2,468	0,752
SiC-CDC 1000° C, CO ₂ 950° C 2h	20,6	2,413	0,744
SiC-CDC 1000° C, CO ₂ 950° C 3h	29,6	2,729	0,791
SiC-CDC 1000° C, CO ₂ 950° C 8h	48,4	3,358	0,877
SiC-CDC 1100° C	-	2,398	0,741
SiC-CDC 1100° C, CO ₂ 900° C 6h	19,1	2,596	0,771
SiC-CDC 1100° C, CO ₂ 950° C 3h	28,6	2,682	0,784
SiC-CDC 1100° C, CO ₂ 950° C 3h	58,8	2,677	0,783
SiC-CDC 1100° C, CO ₂ 950° C 16h	68,4	2,708	0,788

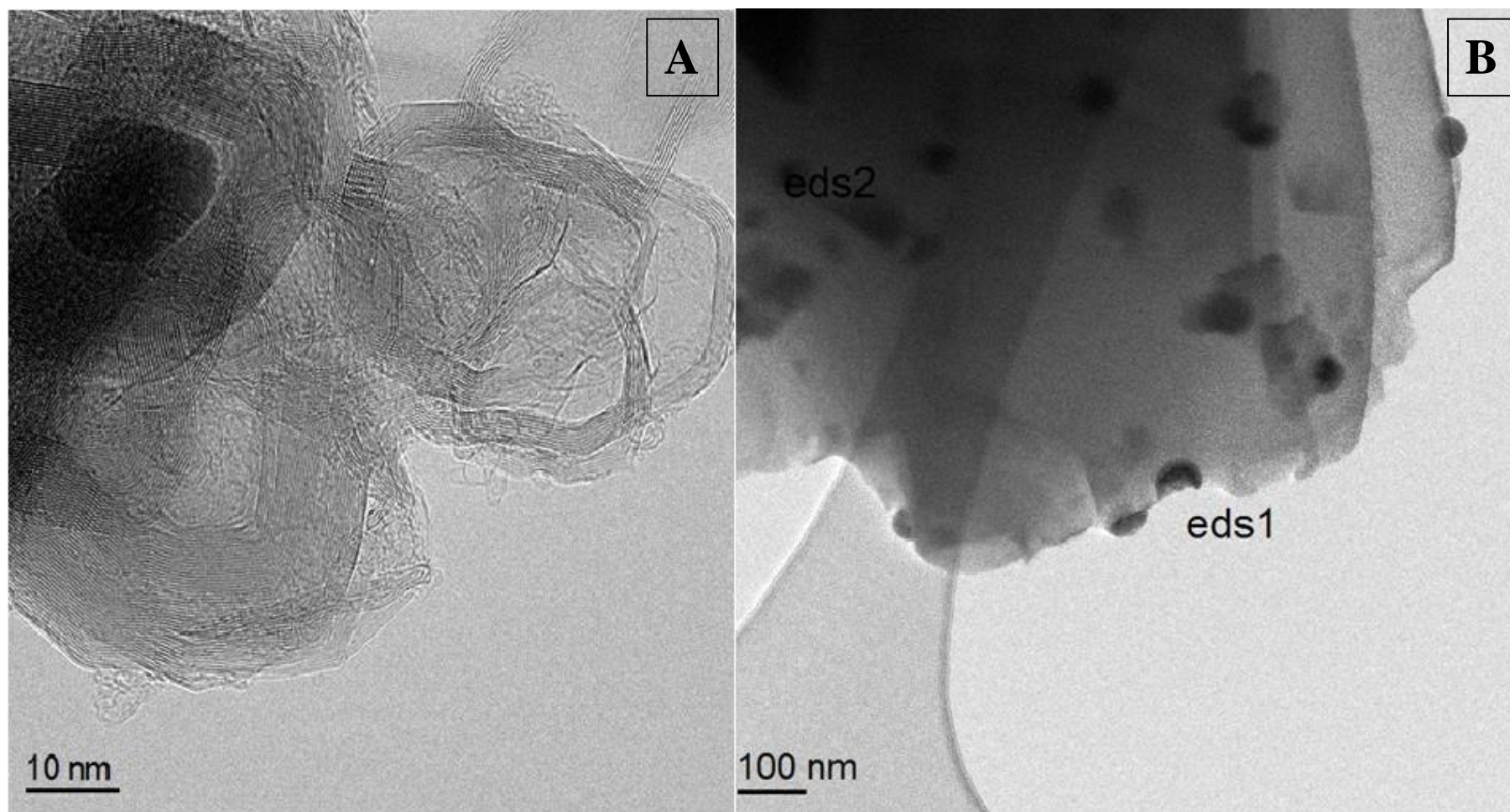
Raman spektroskoopia tulemustest leitud karakteristikud.

Lisa 22.



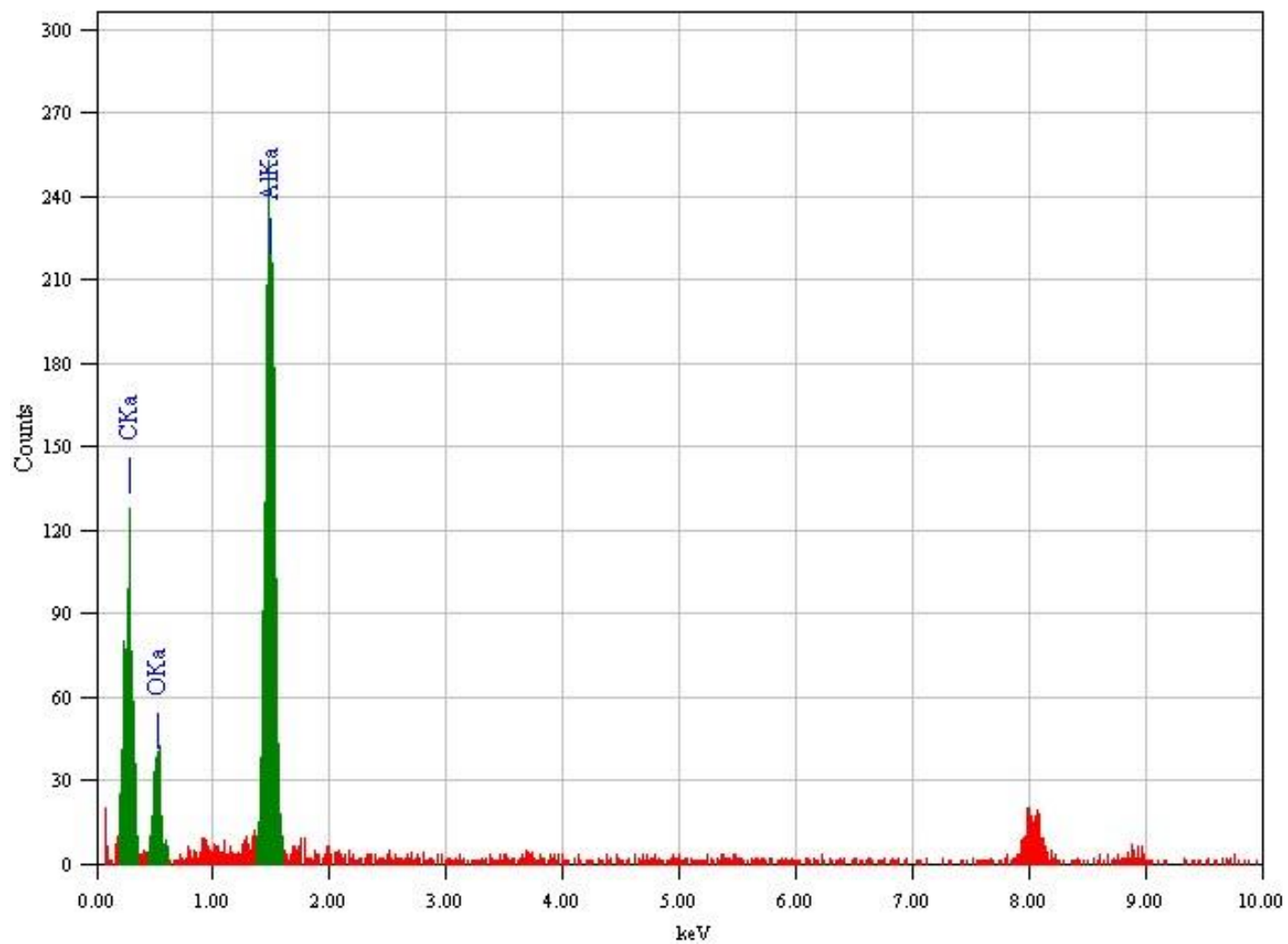
SiC-CDC-de TEM-i pildid, kus pildil A on SiC-CDC 1000 °C ja pildil B SiC-CDC 1100 °C, mis on CO₂-ga järelaktiveeritud 950 °C juures 2 tundi. Pildil A on lisaks amorfsele osale näha ka grafiidi kihte ning pildil B on täielikult amorfne materjal.

Lisa 23.



Lisandid SiC-CDC-s TEM-i pildil. Mõlemal pildil on SiC-CDC 1100 °C, mis on CO₂-ga järelaktiveeritud 950 °C juures 2 tundi.

Lisa 24.



EDS analüüsi spekter, kus on näha C, O ja Al piigid.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Ester Tee

(sünnikuupäev: 05.05.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
AKTIVEERIMISE MÕJU RÄNIKARBIIDIST SÜNTEESITUD SÜSINIKU
FÜÜSIKALISTELE KARAKTERISTIKUTELE,

mille juhendajadeks on Indrek Tallo ja Thomas Thomberg,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.01.2015** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2013**